I. Über die Salzbildung aromatischer Polynitrokörper.

II. Über die Reaktionsprodukte von Pyridin und Pikrylchlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LIBRO BAT. BERL.

vorgelegt von

Walther Kögel
aus Magdeburg,

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1909.

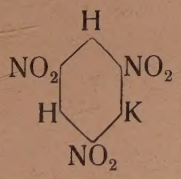
Erlangen 1909.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

66

Referent: Professor Dr. O. Fischer.
Dekan: Professor Dr. E. Wiedemann

Theoretischer Teil.

Während Nitro- und Dinitro-benzol sich indifferent gegenüber Alkali verhalten, wird das ebenfalls farblose Trinitrobenzol, wie P. Hepp[1]) im Jahre 1882 fand, von alkoholischem Kali mit tiefroter Farbe gelöst. Hepp ging aber dieser auffallenden Erscheinung nicht weiter nach. Erst V. Meyer[2]) versuchte diese Tatsache damit zu erklären, dass er annahm, ein Kernwasserstoff des Benzols habe infolge des acidificierenden Einflusses der drei Nitrogruppen saure Natur angenommen. Er stellte deshalb folgende Formel für das Kaliumsalz des s-Trinitrobenzols auf:



Diese Annahme V. Meyers, für die er einen besonderen Beweis nicht erbringen konnte, wurde schon ein Jahr darauf von Lobry de Bruyn[3]) widerlegt, indem er zeigte, dass eine absolute Benzollösung von Trinitrobenzol mit metallischem Natrium keinen Wasserstoff entwickele und deshalb das Salz des Trinitrobenzols unmöglich durch Ersatz von Kernwasserstoff entstanden sein könne. Es gelang ihm in der Erforschung

1) Ann. 215, 344. 2) B. 27, 3153. 3) Rec. trav. chim. 14, 89.

dieses Gebietes einen bedeutenden Schritt vorwärts zu kommen, indem er nachwies, dass die Salzbildung auf der Addition von Alkoholat beruhe. Er erhielt bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf s-Trinitrobenzol ein Salz der Zusammensetzung

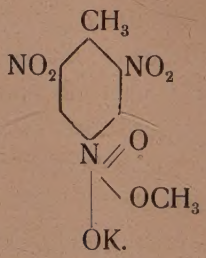
$$C_6H_3(NO_2)_3KOCH_3,$$

und auch von den Homologen des Trinitrobenzol analysierte er eine Reihe von Alkalisalzen [4]).

Jetzt wandten auch andere Forscher ihr Interesse diesen Salzen zu. Jakson u. Boos [5]) isolierten Alkalisalze von Derivaten des Trinitrobenzols mit aethyl- und propyl-alkoholischem Kali, und nach ihren Analysen mussten sie sich der Formel Lobry de Bruyns anschliessen.

Alle dargestellten Salze zeigten grosse Ähnlichkeit in ihrem Verhalten. Sie waren sehr unbeständig. Durch Behandeln mit verdünnten Säuren, ja schon bei längerem Stehen an der Luft, machte sich hydrolytische Spaltung in der Weise geltend, dass das Ausgangsprodukt zurückgewonnen wurde.

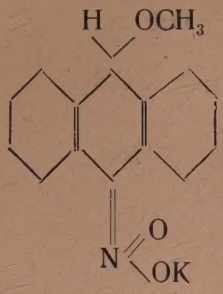
Hantzsch und Kissel [6]) haben darauf ein Salz des Trinitrotoluols von der Zusammensetzung $C_6H_2(NO_2)_3CH_3CH_3OK + CH_3OH$ erhalten, dem sie folgende Formel gaben:



4) Rec. trav. chim. **14,** 150 (1895), **15,** 89 (1896). 5) Amerc. chem. Journ. **20,** 444. 6) Berichte der D. chem. Ges. **32,** 3137.

Sie glaubten auch die dem Salze entsprechende Säure gewonnen zu haben; die beiden Forscher haben jedoch diese Angabe späterhin als irrtümlich erkannt [7]).

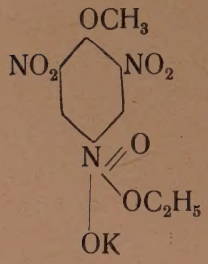
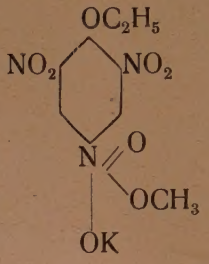
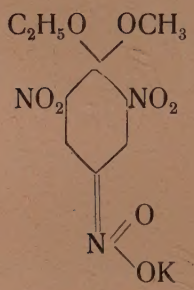
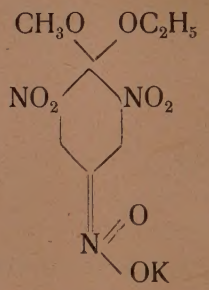
Eine schöne Arbeit von Meisenheimer [8]) brachte im Jahre 1902 eine befriedigende Erklärung über die Natur der fraglichen Salze. Meisenheimer beobachtete nämlich beim Nitroanthracon die Fähigkeit zur Salzbildung und vermochte für die Formel



den Beweis zu erbringen. Angeregt durch diese Tatsache dehnte er seine Untersuchungen auf das Trinitrobenzol aus, und tatsächlich gelang es ihm nachzuweisen, dass den Salzen dieser Polynitroverbindung eine analoge Konstitution zukomme. Vom Trinitroanisol stellte er das Kaliumaethylalkoholatsalz und vom Trinitrophenetol das Kaliummethylalkoholatsalz dar. Nach Hantzsch's Formel hätten sowohl die Salze als auch die Zersetzungsprodukte verschieden sein müssen. Meisenheimer hätte nach Hantzsch durch verdünnte Säure einmal Anisol und im anderen Falle Phenol zurückerhalten müssen. Meisenheimers Formel erfordert dagegen, dass beide Salze dieselben sind und durch Zersetzung je ein Gemisch von Anisol und Phenetol entsteht. Beide Ansichten seien durch folgende Formeln illustriert:

---

7) Berichte 42, 2119. 8) Ann. 323, 205.

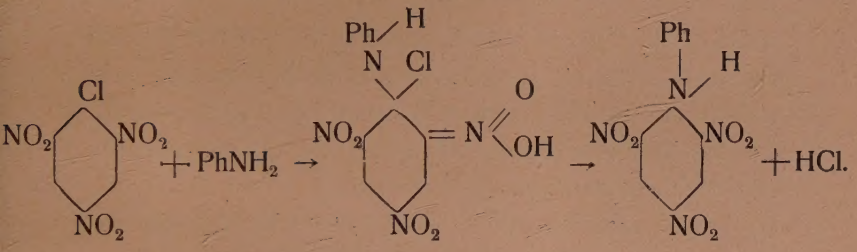
	Kaliumaethylatsalz des Anisol	Kaliummethylatsalz des Phenetol
nach Hantzsch		
nach Meisenheimer		

Tatsächlich erhielt Meisenheimer in beiden Fällen dasselbe Salz und bei dessen Zersetzung ein Gemisch von Anisol und Phenetol. Durch die in dieser Formel zum Ausdruck kommende chinoide Bindung wird vor allen Dingen auch der Tatsache Rechnung getragen, dass die fraglichen Salze intensiv gefärbt sind.

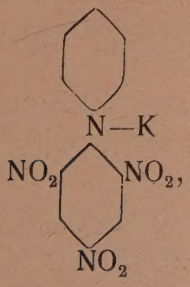
Ausserdem findet sich in der Litteratur über die Kaliumsalze von Polynitrokörpern eine Arbeit von Sudborough und Pikton[9]). Es kam den englischen Forschern hier hauptsächlich darauf an, die Möglichkeit der Bildung von Additionsprodukten von Trinitrohalogenbenzolderivaten mit Aminen zu untersuchen. Diese Verbindungen bilden sich immer als Zwischenprodukte bei der Condensation von Trinitrobenzolen und deren Halo-

9) Journ. chem. Soc. 89, 583.

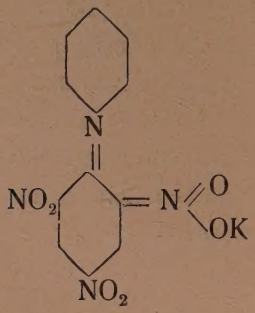
genderivaten mit Aminen. Meist sind sie unbeständig. Unter Berücksichtigung der dunklen Färbung der Additionsprodukte und, um sich überhaupt ein Bild von dem Zusammentritt beider Moleküle zu machen, nahmen Sudborough und Pikton für sie chinoide Struktur an, während sie für die Condensationsprodukte den normalen Benzolkern beibehalten. Sie formulierten den Vorgang folgendermassen:



Es gelang ihnen von diesen Condensationsprodukten — sie arbeiteten mit Pikrylanilin und Pikryl-α- und β-naphtylamin — durch Einwirkung von alkoholischem Kali Kaliumsalze darzustellen. Da sie die Arbeiten der oben genannten Autoren nicht berücksichtigten, formulieren sie das Kaliumsalz des Pikrylanilins wie folgt:



zogen aber ausserdem die Formel



in Betracht. Da sie jedoch annahmen, dass ein solches Salz als Derivat der Salpetersäure beständiger sein müsste, als ihre Salze sind, so entschlossen sie sich für die erstere der Formeln, ohne auf die intensive Farbe Rüchsicht zu nehmen.

Eine natürliche Folge dieser Ansicht war die Annahme, dass tertiäre Pikrylamine, in denen die Amidogruppe keinen verfügbaren Wasserstoff mehr besitzt, nicht zur Salzbildung befähigt sein durften. Und tatsächlich geben Soudborough und Pikton dementsprechend auch an, dass bei diesen Verbindungen überhaupt keine Salzbildung eintrete.

Die Salze der Pikrylamine zeigen jedoch grosse Ähnlichkeit in Farbe und Verhalten mit denen des Trinitrobenzols. Es lag also die Vermutung nahe, dass auch hier die Salzbildung unter Aufnahme von Alkoholat erfolge.

Herr Professor Dr. M. Busch, der bei der Zerlegung von Nitrophenylharnstoffen auf die Pikrylaniline gestossen war, veranlasste mich deshalb, die Salzbildung dieser und ähnlicher Körper näher zu verfolgen.

Bei meinen Untersuchungen habe ich zunächst die Angabe Sudboroughs und Piktons hinsichtlich der

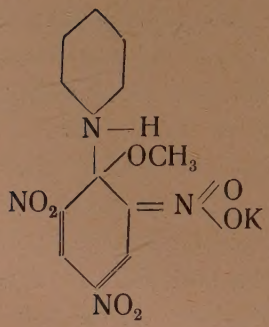
Zusammensetzung des Kaliumsalzes des Pikrylanilins nachgeprüft; wenn sie richtig war, so musste ich, gleichgültig in welcher alkoholischen Lösung ich auch arbeitete, immer dasselbe Salz erhalten. Es musste von Pikrylanilin überhaupt nur ein Kaliumsalz existieren. Es zeigte sich jedoch, dass, je nachdem ich in methyl-, äthyl-, propyl-, isobutyl- oder benzyl-alkoholischem Lösungsmittel für Pikrylanilin und Kali arbeitete, auch jedesmal andere Salze resultierten. Damit war schon erwiesen, dass der Alkohol eine Rolle bei der Bildung der fraglichen Salze spiele.

Ausserdem bemerkte ich bei der Salzbildung eine auffallende Erscheinung. Fügt man zur orange gefärbten Suspension von Pikrylanilin in Alkohol alkoholisches Kaliumhydroxyd, so färbt sich dieselbe zuerst tiefrot unter Lösung. Bei einem grossen Überschuss von Alkali hellt sich die Lösung jedoch auf und wird wieder gelb. Diesem Vorgang muss entweder eine Isomerieerscheinung oder die Bildung eines anderen Salzes zu Grunde liegen.

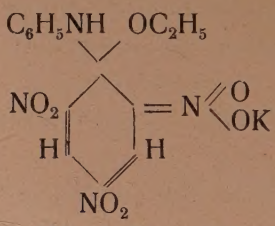
Es gelang auch verschiedene Salze des Pikrylanilins mit demselben Alkohol zu isolieren. Die Kaliumbestimmungen zeigten, dass die verschiedenen Salze durch Aufnahme eines, zwei und dreier Moleküle Alkoholat gebildet waren.

Für die Erklärung dieses Befundes bietet die Arbeit Meisenheimers (l. c.) die nötigen Anhaltspunkte. Es lassen sich alle von mir dargestellten Salze des Pikrylanilins hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nach der Meisenheimerschen Theorie ohne Zwang formulieren.

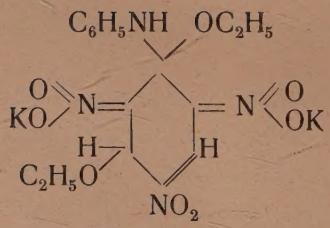
Durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali erhielt ich vom Pikrylanilin nur das Monomethylkaliumsalz, dem folgende Strukturformel zukommt:



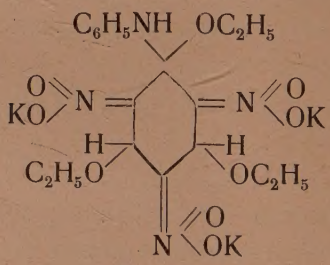
Mit äthylalkoholischem Kali liefert Pikrylanilin ein schwarzes Monokaliumäthylatsalz, das dem des Methylalkohols ähnlich ist, ein rotes Dikaliumsalz und ein rein gelbes Trikaliumsalz. Am grössten ist die Neigung zur Bildung des Dikaliumäthylalkoholats. Diesen drei Salzen entsprechen folgende Formeln:



Monokaliumsalz



Dikaliumsalz



Trikaliumsalz.

Propylalkoholisches Kali gab ein schwarzes Monokaliumsalz und ein hellrotes Trikaliumpropylatsalz bei der Ein-

wirkung auf Pikrylanilin, während ich von Isobutylalkohol nur ein orangegelbes Trikaliumisobutylatsalz erhalten konnte. Von Benzylalkohol liessen sich keine analysierbaren Salze isolieren.

Es lässt sich eine gewisse Ähnlichkeit der Mono-, Di- und Trikaliumsalze der einzelnen Alkohole in der Farbe nicht verkennen. Die Färbung der Salze steht mit der angenommenen Konstitution in Einklang. Die Monokaliumsalze mit chinoider Struktur sind schwarz, die Dikaliumsalze als Derivate des Tetrahydrobenzols weniger intensiv gefärbt und die Trisalze verlieren den gefärbten Charakter noch mehr; sie leiten sich vom Hexahydrobenzol ab.

Ausserdem zeigte sich, dass die Neigung zur Bildung von Polysalzen wider Erwarten den höheren Alkoholen mehr eigen ist als den niederen Gliedern.

Bemerkt sei noch, dass die Bildung von Natriumsalzen in der gleichen Weise vor sich geht. Durch alkoholisches Natriumhydroxyd erhielt ich zuerst eine tiefrote Lösung des Amins, die auf weiterem Zusatz von Alkali sich aufhellte. Überschüssiges Natriumhydroxyd bewirkt auch hier die Bildung von Polysalzen.

Sollten die Beobachtungen über die Natur der Salzbildung bei Pikrylanilin richtig sein, so musste das Pikrylmethylanilin $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, von dem Sudborough und Pikton entsprechend ihrer Annahme über den Vorgang bei der Salzbildung aussagen, es bilde kein Salz mit Alkali, auch zur Addition von Alkoholat befähigt sein, da der Wasserstoff der Amidogruppe an der Reaktion nicht beteiligt ist. Ein einfacher Versuch zeigte, dass Pikrylmethylanilin tatsächlich Alkoholat addiert, denn eine alkoholische Lösung von Methylpikrylanilin färbt sich auf Zusatz von Alkali sofort dunkel-

rot. Von den Salzen selber erhielt ich nur das Dikalium-äthylalkoholat in reinem Zustande. Die Bildung der anderen Salze ging nicht glatt von statten. Doch auch hier liess sich die Bildung dunkelgefärbter Monosalze und heller Polysalze schon an der Farbe der Lösung wohl erkennen, es liegen also dieselben Verhältnisse wie beim Pikrylanilin vor.

Nach meinen Erfahrungen über den salzbildenden Vorgang bei Pikrylanilinen, war ich geneigt anzunehmen, dass auch bei Pikryl α- und β-naphtylamin die Salzbildung durch Aufnahme von Alkoholat zu Stande komme. Pikryl-β-naphtylamin zeigte in der Tat analoge Erscheinungen. Ich konnte Salze mit Methyl- und Althyl-Alkoholat isolieren.

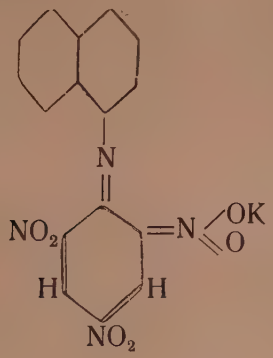
Pikryl-α-naphtylamin dagegen bildet keine Alkoholat-additionsprodukte, sondern es lieferte mit methylalkoholischem Kali ein schwarzes Salz, das der Analyse zufolge durch Ersatz des Wasserstoffs der Amidogruppe entstanden sein musste.

Da dieser Befund allen bisherigen widersprach, so brachte ich Ätzkali auch in Äthylalkohol wie in Isobutylalkohol auf das Amin zur Einwirkung. Doch stets entstand das prächtich krystallisierte schwarze Salz von der Zusammensetzung $C_6H_2(NO_2)_2NK \cdot C_{10}H_7$. Das Salz unterscheidet sich allerdings in seinen Eigenschaften von den oben beschriebenen Pikrylanilinsalzen. Die letzteren sind infolge ihres Alkoholgehaltes sehr zersetzlich und schmelzen zwischen 100° und 120°. Das Pikryl-α-naphtylaminkalium dagegen ist beständig und schmilzt erst über 230°; bei Temperaturen von 100°—130° längere Zeit erhitzt erleidet es keine Veränderung.

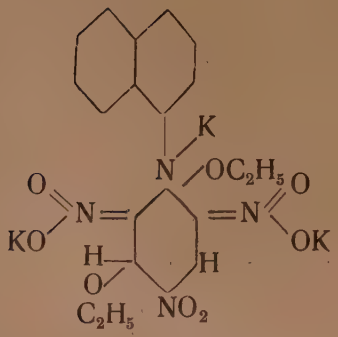
Eine befriedigende Erklärung für diesen Befund zu geben ist schwierig. Vielleicht sind es sterische Ver-

hältnisse, die die Addition von Alkoholat beim Pikryl-α-naphtylamin verhindern, während beim Pikryl-β-naphtylamin die Bildung analog den Pikrylanilin vor sich gehen kann.

Was die Stellung des Kalium im Molekül anbetrifft, so erscheint angesichts der dunklen Farbe des Salzes ausgeschlossen, dass ohne weiteres Ersatz des Amidowasserstoffes erfolgt ist, man ist vielmehr gezwungen, auch hier eine Umlagerung des Moleküls in die chinoide Form anzunehmen, wodurch dann das Salz folgende Konstitution annimmt:

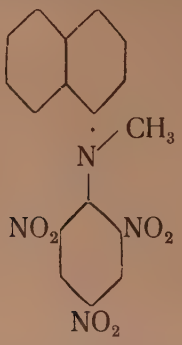


Übrigens gelang es mir die Addition von Alkoholat an Pikryl-α-naphtylamin zu erzwingen, indem ich mit conc. äthylalkoholischem Kali in sehr grossem Überschuss arbeitete; ich erhielt ein gelbes Salz, das dieselbe Unbeständigkeit wie die Pikrylanilinsalze zeigte, jedoch sehr schwer zu erhalten war. Die Analyse weist darauf hin, dass ich ein Salz von der Konstitution:

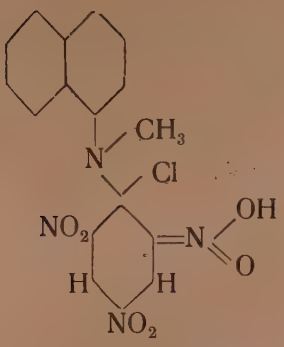


vor mir hatte.

Ganz im Einklang mit dem besonderen Verhalten des Pikryl-α-naphtylamin steht die weiter beobachtete Tatsache, dass das Pikrylmethyl-α-naphtylamin:

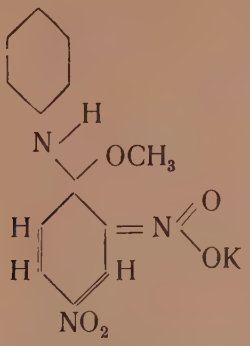


im Gegensatz zum Pikrylmethylanilin überhaupt nicht mehr zur Salzbildung mit alkoholischem Kali befähigt ist. Eine alkoholische Suspension von Prikylmethyl-α-naphtylanilin zeigte mit alkoholischem Kali keine Lösung unter Farbenveränderung. Bei der Darstellung dieses Amins, dass ich aus Pikrylchlorid und Monomethyl-α-naphtylamin erhielt, konnte ich leicht das entsprechende Additionsprodukt isolieren, das relativ beständig war und dem nach Sudborough und Pikton folgende Konstitution zukommt:



Nachdem sich so gezeigt hatte, dass die Trinitrodiphenylamine grösstenteils die Fähigkeit besitzen, bis zu drei Mol. Alkoholat zu addieren, lag es nahe zu prüfen, ob schon zwei Nitrogruppen genügen, um dem Molekül diese Additionsfähigkeit zu verleihen.

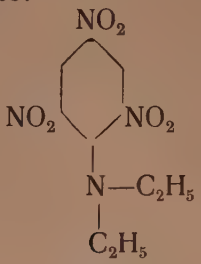
Tatsächlich liess sich feststellen, dass analoge Amine mit zwei Nitrogruppen mit alkoholischem Kali Salzbildung eingehen. Als das Verhalten von 2·4 Dinitrodiphenylamin im Speziellen untersucht wurde, konnten Alkoholatsalze verschiedener Alkohole rein erhalten werden. Allerdings zeigte sich, dass hier nur ein Mol. Alkoholat addiert wird. Ein solches Salz entpricht folgender Formel:



Doch gerade die Fähigkeit nur ein Monokaliumsalz zu bilden, mag der Grund sein, weshalb diese Salze in

reiner Form sich abscheiden. So isolierte ich das Methyl-, Propyl- und Isobutylatsalz des Dinitrodiphenylamins.

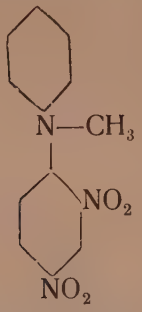
Um weiter zu konstatieren, ob die Phenylreste neben den Nitrogruppen bei der Additionsfähigkeit der fraglichen Amine eine Rolle spielen, prüfte ich das Verhalten des Diäthylpikramides:



gegen Alkali. Schon durch einen einfachen Versuch konnte ich mich überzeugen, dass auch hier die Bildung von intensiv gefärbten Salzen durch alkoholisches Kali bewirkt werde. Zwei Phenylreste sind also für das Auftreten des Additionsvermögens nicht nötig.

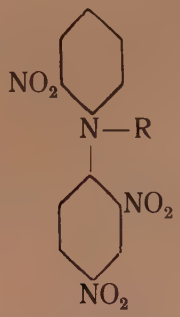
Wie das Diäthylpikramid verhielt sich auch das Dibenzylpikramid gegen alkoholisches Kali. Die Tatsache, dass die dunkle alkalische Lösung dieser Amine auf weiteren Zusatz von Alkali hell wurde, bewies, dass die Fähigkeit Polysalze zu bilden erhalten geblieben war.

Anders reagierten tertiäre 2:4-Dinitrodiphenylamine. So konnte ich beim Dinitrodiphenylmethylamin:



keine Salzbildung mit alkoholischem Kali bemerken.

Im Hinblick auf die Tatsache, dass bei der Salzbildung von tertiären Aminen drei Nitrogruppen nötig waren, sollte festgelegt werden, ob sich diese drei Nitrogruppen in demselben Kern befinden müssen. Es gelang mir jedoch nicht, die Nitrogruppen auf beide Kerne zu verteilen. Es hätte sich hier z. B. um Verbindungen von dem Typus



gehandelt. Ich vermochte jedoch Monomethylnitranilin mit Bromdinitrobenzol nicht zu kondensieren. Auch gelang es nicht, nach Irma Goldberg[1]) mit Kupfer als Katalysator beide Komplexe zu vereinigen.

Andererseits wäre es interessant gewesen zu untersuchen, ob Dinitrodiphenylalkylamine, in denen sich die Nitrogruppen in 2:6-Stellung befinden, Alkoholate addieren können. Ich versuchte deshalb 1·2·6-Chlordinitrobenzol nach Ostromisslensky[2]) darzustellen, um dies mit sekundären Aminen zu kondensieren. Es gelang jedoch nicht, 1·2·6-Chlordinitrobenzol rein zu erhalten.

Es blieb jetzt noch übrig zu untersuchen, ob schon Mononitrodiphenylamin zur Alkoholataddition befähigt sei. Und auch hier konnte ich mich bald von der

1) Ber. 40, 4541.
2) J. pr. Ch. 1908, 17, 18.

Bildung gefärbter Salze überzeugen, wie übrigens schon O. N. Witt beim p·Nitrodiphenylamin beobachtet hat.

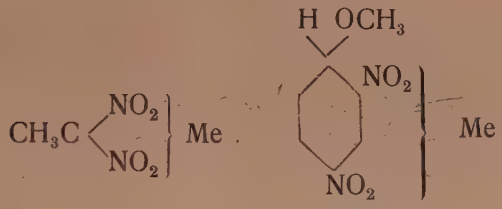
Die Versuche Derivate der Alkoholsalze darzustellen, z. B. das Metall gegen Alkyl einzutauschen, blieben erfolglos, da die Salze zu unbeständig sind. Bei der Einwirkung von Halogenalkyl wurden immer die entsprechenden Amine wiedergewonnen. Auch bei der Verwendung von absolut wasserfreien Lösungsmitteln in der Kälte wurde kein positives Resultat erzielt. Im Bombenrohr bewirkte Jodmethyl die Bildung von Pikrylmethylanilin aus Pikrylanilinalkoholat.

Um zu konstatieren, ob zur Bildung von Polykaliumalkoholatsalzen auch das Trinitrobenzol und seine Homologen befähigt sind, versuchte ich noch von diesen Polyalkoholatsalze herzustellen. Da sich schon beim Pikrylanilin gezeigt hatte, dass besonders die höheren Alkohole zur Bildung von Polysalzen neigen, so wurden die Versuche nur mit Propyl- und Isobutylalkohol angestellt. Es gelang, ein Trikaliumpropylatsalz des Trinitrotoluols zu isolieren. Die weiteren Versuche wurden indessen eingestellt, da diese Salze in trockenem Zustande so labil waren, dass sie im Exsikkator schon beim Evacuieren heftig explodierten. Die Polysalze scheinen überhaupt eine geringere Beständigkeit zu besitzen wie die Monoalkoholate.

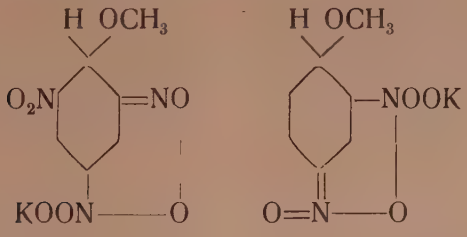
Als vorliegende Untersuchung bereits abgeschlossen war, erschien eine Arbeit von Hantzsch[1]). „Über die Natur des Chromophors bei den Salzen der Polynitrobenzolderivate.“ Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Alkalisalze der Mononitrobenzolderivate fast farblos, die der Polynitrokörper dagegen stark gefärbt sind, glaubt Hantzsch mit Recht

1) Ber. **42**, 2119

für diese verschieden gefärbten Salze auch verschiedene Verhältnisse annehmen zu müssen. Er modifiziert deshalb hinsichtlich der gefärbten Salze die Meisenheimersche Formel insofern, als er annimmt, dass der Chromophor durch Zusammenwirken von zwei Nitrogruppen gebildet werde. Er greift hier auf die Salzbildung der Dinitroparaffine zurück in der Überlegung, dass auch hier farblosen Mononitrosalzen stark gefärbte Polynitrosalze gegenüber stehen und formuliert diesen analog ein Salz des Trinitrobenzols wie folgt:



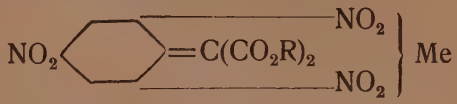
Die Frage, in welcher Weise die beiden Nitrogruppen in Verbindung stehen, lässt er einstweilen offen, zieht aber die beiden Möglichkeiten



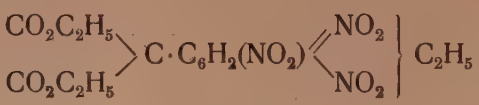
in Betracht.

Eine Stütze findet seine Annahme in den Alkalisalzen der Di- und Trinitrophenylmalonsäureester. Die Absorptionskurven der Salze des Trinitrobenzols und der beiden genannten Malonsäureester sind wie die Kurven der Ausgangsprodukte selbst einander sehr ähnlich. Er folgert daraus, dass sie denselben Chromophor

haben müssen. Da schon Dinitrophenylmalonsäureester tiefgefärbte Salze bildet, spielt die dritte Nitrogruppe offenbar keine wesentliche Rolle. Es müssen also zwei Nitrogruppen den Chromophor bilden nicht nur bei den Malonestern sondern auch beim Trinitrobenzol. Er formuliert deshalb die Salze des Trinitrobenzols analog denen des Trinitrophenylmalonsäureester

nämlich: 

Von diesem Polynitrophenylmalonsäureester vermag Hantzsch aus dem Silbersalz durch Behandeln mit Jodäthyl einen intensiv gefärbten Äther zu erhalten, der jedoch sehr unbeständig ist und sich bald in eine stabile Form von heller Farbe umlagert. Die dunkle Farbe, die leichte Zersetzlichkeit und Verseifbarkeit des dunklen Esters sind ihm ein Hinweis dafür, dass ein Analogon des Silbersalzes vorliegt, ihm demgemäss die Formel zu erteilen ist:



Praktischer Teil.

Übersicht.

I. Salze des Pikrylanilins.
II. Salze des Pikrylmethylanilins.
III. Salze des Pikryl-α- und -β-naphtylamins.
IV. Salze des 2·4-Dinitrodiphenylamins.
V. Versuche über das Verhalten ähnlicher Amine gegen Alkali.
VI. Versuche, das Kalium der Salze zu ersetzen.
VII. Darstellung von Polysalzen des Trinitrotoluols.

I. Die Salze des Pikrylanilins.

Pikrylanilinmonokaliummethylat.

Das nötige Pikrylanilin wurde durch Einwirkung von Anilin auf die alkoholische Lösung von Pikrylchlorid hergestellt. Aus Aceton umkristallisiert zeigte es den S. P. 176°. 1 g Pikrylanilin wurden in 30 ccm Methylalkohol unter schwachem Erwärmen suspendiert. Nach Zusatz von 4 ccm 10 %igem methylalkoholischen Alkali löste sich die Hauptmenge, und die Lösung nahm tiefdunkle Färbung an. Es wurde vom nichtgelösten Pikrylanilin abfiltriert und 20 ccm 10 % methylalkoholisches Alkali zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen war ein schwarzes Salz in grossen, stahlblau glänzenden Blättern ausgefallen. Dasselbe wurde schnell ab-

gesaugt und getrocknet. Ausbeute fast 1 g. Die Kaliumbestimmung ergab

0,2025 g Subst. gaben 0,0466 g K_2SO_4

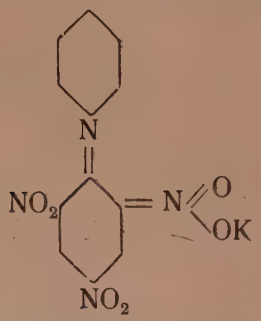
0,1473 g Subst. gaben 19,4 ccm N (736 mm 13°)

$C_{13}H_{11}O_7N_4K$.

Berechnet	Gefunden
10,43 % K	10,33 %
14,97 % N	15,07 %.

Das Salz enthält also Alkohol. Es zeigte den S. P. 115—120°, war an der Luft unbeständig und ging sogar im geschlossenen Röhrchen in Pikrylanilin zurück. Es ist in Aceton, Methyl und Äthylalkohol mit tiefroter Farbe löslich, unlöslich in Benzol und Äther. Durch Wasser, worin es sich anfangs löst, wird es sofort hydrolysiert und zerfällt so in Pikrylanilin. Das Salz wurde fein zerrieben und im Toluolbad eine Stunde erhitzt, es zeigte eine Gewichtsabnahme von 8,46 %, was einem Alkohol entspricht. (Ber. 8,55 %).

Und in der Tat liesse sich dieser Alkoholverlust auf Kosten des Amidowasserstoffs leicht erklären. Folgende Formel würde dem Produkt ohne Alkohol entsprechen.



Sudborough und Pikton geben schon an, dass das Salz sehr explosiv sei. Beim Behandeln mit Schwefelsäure explodierte es im Platintiegel, als ich die

Kaliumbestimmung machen wollte. Auch die anderen Salze zeigten diese Explosivität. Deshalb ist folgende Behandlung der Salze für die Kaliumbestimmung nötig. Das fein zerriebene Salz wird im Platintiegel mit Alkohol angefeuchtet und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Auf dem Wasserbade dampft man den Alkohol und das Wasser ab, wozu ungefähr 1 Stunde nötig ist. Erst jetzt darf der Tiegel vorsichtig direkt mit einem Mikrobrenner erhitzt werden. Auf diese Weise konnte ich einer Explosion der Salze für immer aus dem Wege gehen.

Die Kalium-Äthylatsalze des Pikrylanilins.

Das Monosalz.

1 g Pikrylanilin wurde in 25 ccm Benzol gelöst und 50 ccm abs. Alkohol hinzugegeben. Die Lösung wurde mit 1,8 ccm 10 % äthylalkoholischem Alkali versetzt. Über Nacht war ein bronceglänzendes, braunschwarzes Salz ausgefallen. Es war in Nadeln kristallisiert, die in Büscheln angeordnet waren. S. P. 115° unter Aufblähen. Bei höherer Temperatur verpuffte es. Das Salz dissozierte in Wasser nnd lieferte Pikrylanilin. In warmem Alkohol war es löslich, leichter in verdünntem Alkohol und Aceton. Da die Ausbeute nicht gut war, wurde derselbe Versuch wiederholt mit der Abänderung, dass 2 g Pikrylanilin in 40 ccm Benzol gelöst, 60 ccm abs. Alkohol hinzugegeben und das Salz mit 4 ccm 10 % alkoholischem Alkali zur Abscheidung gebracht wurde. Das Salz fiel in derselben Weise aus. Ausbeute 1,7 g.

0,2714 g Subst. gaben 0,0591 g K_2SO_4.

$C_{14}H_{13}O_7N_4K$

Berechnet	Gefunden
K 9,79 %	9,77 %.

Das Dikaliumäthylatsalz des Pikrylanilin.

1 g Pikrylanilin wurden in 25 ccm Benzol gelöst und 50 ccm abs. Alkohol hinzugegeben. Das Salz wurde mit der 5 fachen mol. Menge = 9 ccm 10 % alkoholischem Alkali gefällt. Aus der dunkelroten Lösung fiel das Salz sofort als ponceaurotes Pulver. Dies erwies sich als mikrokristallinisches Haufwerk von Prismen mit spiegelnden Flächen, die an der Luft blind wurden. Die Kaliumbestimmung zeigte, dass das Produkt das Dikaliumalkoholatsalz war.

0,2433 g Subst. gaben 0,0880 g K_2SO_4

$C_{16}H_{18}O_8N_4K_2$

Berechnet	Gefunden
K 16,73 %	16,24 %

2 g Pikrylanilin wurden in 60 ccm abs. Alkohol unter Zusatz von 3,6 ccm 10 % alkoholischen Alkali gelöst. Nach dem Filtrieren fiel bald das Monosalz aus. Dies wurde durch vorsichtiges Erwärmen wieder in Lösung gebracht, filtriert und noch 8 ccm 10 % alkoholisches Alkali zugesetzt. Nach einigen Stunden war in der Kälte ein dunkelrotes klein kristallisiertes Salz ausgefallen, das abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 2,4 g. Es zeigte dieselben Eigenschaften wie das Disalz und erwies sich durch die Analyse als solches.

0,2650 g Subst. gaben 0,0985 g K_2SO_4

$C_{16}H_{18}O_8N_4K_2$

Berechnet	Gefunden
K 16,73 %	16,69 %

1 g Pikrylanilin wurden in 30 ccm abs. Alkohol unter Zusatz von 2 ccm 10 % alkoholischem Alkali unter vorsichtigem Erwärmen gelöst, und in 14 ccm

10 % alkoholischem Alkali eingetropft. Auch hier fiel ein dunkelrotes glänzendes Kristallpulver. Die Analyse zeigte, dass trotz des grossen Überschusses Dikalium Salz gebildet war.

0,2654 g Subst. gaben 0,1004 g K_2SO_4

$C_{16}H_{18}O_8N_4K_2$

Berechnet	Gefunden
K 16,73 %	16,99 %

Darstellung des Dikaliumsalzes mittels Kaliumalkoholat.

1 g Kalium wurden in 20 ccm abs. Äthylalkohol unter Abkühlen gelöst. $^1/_2$ g Pikrylanilin wurden in 10 ccm abs. heissem Alkohol suspendiert und so viel der Alkoholatlösung hinzugefügt, bis fast gänzliche Lösung eingetreten war. Die tiefrot gefärbte Lösung wurde filtriert, und der Rest der 20 ccm Alkoholatlösung hinzugefügt. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich rot, und bald fiel ein ponceaurotes Salz amorph aus. Es war sehr fein verteilt und deshalb der Zersetzung durch die atmosphärische Luft besonders ausgesetzt. Es wurde schnell abgesaugt mit absol. Alkohol und Benzol gewaschen, auf Ton gestrichen und im Exsiccator über Alkali getrocknet. Auf diese Weise behandelt sind alle fein verteilten Salze beständiger und lassen zuverlässige Kaliumbestimmungen erwarten. Die Kaliumbestimmung ergab, dass wieder Diäthylkaliumsalz erhalten war.

0,2434 g Subst. gaben 0,0898 g K_2SO_4

$C_{16}H_{18}O_8N_4K_2$

Berechnet	Gefunden
K 16,73 %	16,57 %

Da die Alkoholbestimmung des Pikryläniliinmonokaliummethylats den Verlust eines Alkohols ergeben

hatte, wurde auch vom Pikrylamindikaliumäthylat eine solche Bestimmung gemacht. Im Toluolbad betrug jedoch der Gewichtsverlust schon 15,4 %. Deshalb wurde das Salz im Trockenschrank im trocknen Luftstrom 1 Stunde bei 105° erhitzt. Auch erhielt ich eine bedeutend grössere Gewichtsabnahme, als der Verlust von einem Alkohol ausmachen würde.

Trikaliumäthylatsalz des Pikrylanilins.

Nachdem die Versuche, durch grossen Überschuss von Alkali die Bildung des Trikaliumsalz zu erzwingen, stets das Dikaliumsalz geliefert hatten, verwandte ich eine Mutterlauge des Dikaliumäthylatsalzes zur Gewinnung des Trisalzes.

Zur Mutterlauge des im Versuch II hergestellten Salzes wurden noch 5 ccm 10 % äthylalkoholisches Alkali und 20 ccm Äther zugesetzt. Es fiel ein hellponceaurotes Salz, das sich durch die Kaliumbestimmung als unreines Trikaliumäthylat des Pikrylanilins erwies. Dasselbe wurde an der Luft bald okergelb und nahm Kohlensäure auf. Das gelbe Produkt wurde mit Wasser behandelt aus Aceton umkristallisiert und gibt sich durch seinen S. P. 176° als Pikrylanilin zu erkennen, ein Zeichen, dass die Nitroverbindung unverändert erhalten geblieben war.

0,2075 g Subst. gaben 0,0915 g K_2SO_4

$C_{18}H_{23}O_9N_4K_3$

Berechnet	Gefunden
K 21,04 %	19,80 %

Dagegen ist es möglich, das Trikaliumäthylat-Salz auf folgendem Wege als rein gelbe Verbindung zu gewinnen. Man löst 1 g Pikrylanilin in 25 ccm Benzol und lässt diese Lösung noch warm in 30 ccm möglichst concentriertes alkoholisches Kali, das ebenfalls auf ca.

50° erwärmt, unter energischem Turbinieren tropfenweise einfliessen. Jeder einfallende Tropfen färbt sich rot (Dikalium-Salz), bald gesteht die Flüssigkeit aber zu einem gelben Brei, der durch vorsichtiges Digerieren auf dem Wasserbade sich in gut filtrierbarer Form (mikrokrist.) erhalten lässt. Da das Salz ausserordentlich hygroskopisch ist, so muss das Absaugen mit entsprechender Vorsicht geschehen, das Produkt auf Ton gestrichen und sofort in gut evacuierbaren Exsiccator gebracht werden, wo es dann beliebig lange haltbar ist. Da das Salz beim Versuch, es mit absol. Alkohol zu waschen, sich sofort rot färbt, ist es nicht möglich, ein analysenreines Material zu gewinnen. Das aus so conc. alkalischer Flüssigkeit gewonnene Produkt zeigte naturgemäss einen viel zu hohen Gehalt an Kali.

0,1774 g Subst. gaben 0,0917 g K_2SO_4 (mit Alkohol gewaschen).

0,3532 g Subst. gaben 0,2384 g K_2SO_4 (nicht gewaschen).

$C_{18}H_{23}O_9N_4K_3$

Berechnet	Gefunden
K 21,04 %	23,2 %, 30,31 %.

Propylalkoholatsalze des Pikrylanilins.

Das für die Versuche nötige propylalkoholische Alkali wurde auf die Weise dargestellt, dass 3,3 g Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit 30 ccm Propylalkohol heftig durchgeschüttelt wurde. Es zeigte sich, dass der Alkohol auf diese Weise das Alkali besser aufnahm, als beim direkten Lösen von Kaliumhydroxyd in Propylalkohol. Ich erhielt so eine ungefähr 10 % propylalkoholische Kaliumhydroxydlösung. Da ein Versuch, bei dem mit geringem Überschuss von Alkali gearbeitet war, schon die Fäl-

lung von zwei verschiedenen Salzen zeigte, wurde genau berechnete Menge Alkali verwandt 1 Mol. Pikrylanilin auf 1 Mol. Kaliumhydroxyd. 1 g Pikrylanilin wurde in 25 ccm heissem Propylalkohol suspendiert und durch einige Tropfen 10 % propylalkoholischen Kaliumhydroxyds möglichst in Lösung gebracht. Nachdem vom Ungelösten abfiltriert war, wurde der Rest von 2 ccm Alkali hinzugefügt. Es kristallisiert nach einigem Stehen ein schwarzes blauschillerndes Salz in Blättern aus. Dasselbe besitzt grosse Ähnlichkeit in Farbe, Unbeständigkeit und Löslichkeit mit dem Monokaliummethylatsalz. Die Kaliumbestimmung zeigte, dass ich es mit dem Monokaliumpropylat des Pikrylanilins zu tun hatten.

0,2798 g Subst. gaben 0,0608 g K_2SO_4

$C_{15}H_{15}O_7N_4K$

Berechnet	Gefunden
K 9,701 %	9,75 %.

Pikrylanilintrikaliumpropylat.

$^1/_2$ g Pikrylanilin wurden in 20 ccm Propylalkohol und einigen Tropfen 10 % propylalkoholischem Kaliumhydroxyd gelöst. Die Lösung wurde direkt in den Rest von 10 ccm 10 % propylalkoholischem Kaliumhydroxyd einfiltriert. Die fast schwarze Lösung färbte sich momentan rot und es fiel ein hell ziegelrotes, fein verteiltes Salz aus. Dies wurde abgesaugt mit Propylalkohol und Äther gewaschen und schnell auf Ton gestrichen. Das Salz ist sehr fein verteilt und hält sich an der Luft sehr schlecht. In Alkohol oder Aceton gelöst, wurde es bald hydrolytisch gespalten.

0,1314 g Subst. gaben 0,0571 g K_2SO_4

$C_{21}H_{29}O_9N_4K_3$

Berechnet	Gefunden
K 19,56 %	19,52 %.

Pikrylanilinisobutylatsalze.

Die Versuche, das Monokaliumisobutylatsalz des Pikrylanilins rein zu gewinnen, misslangen. Auch bei Vermeidung jeglichen Überschusses von Alkali fiel ein Gemisch verschieden gefärbter Salze, aus dem sich zwar mechanisch schwarze Teile isolieren liessen. Es scheint also die Neigung zur Bildung von Polysalz so gross zu sein, dass das angewandte Alkali zur Bildung von Polysalz für einen Teil der angewandten Menge Pikrylanilin verbraucht wird. Auch beim Dikaliumisobutylatsalz waren die Versuche nicht befriedigend. Das isobutylalkoholische Kaliumhydroxyd wurde auf dieselbe Weise wie das propylalkoholische hergestellt.

Darstellung von Pikrylanilin-Dikaliumisobutylat.

$^1/_2$ g Pikrylanilin wurden in 30 ccm Isobutylalkohol gelöst. Hierzu wurden 4 ccm 10 %iges isobutylalkoholisches Kaliumhydroxyd gegeben. Es fiel aus der roten Lösung ein dunkelrotes Salz in feiner Verteilung. Dasselbe wurde abgesaugt und mit Isobutylalkohol und Äther gewaschen. Es erwies sich als sehr unbeständig. Die Analyse zeigte, dass wir es offenbar mit einem Gemisch von Di- und Trikaliumalkoholatsalz zu tun hatten. Der Kaliumgehalt würde zwar auf 2 Kali- und 1 Alkoholgehalt stimmen, eine Erscheinung, die jedoch sonst nie beobachtet wurde.

0,2769 g Subst. gaben 0,1047 g K_2SO_4.

2 Kali und 1 Alkohol: $C_{16}H_{17}O_7N_4K_2$.

Berechnet	Gefunden
K 17,14 %	16,98 %.

Pikrylanilintrikaliumisobutylat.

1 gr Pikrylanilin wurden in 30 ccm Isobutylalkohol und einigen Tropfen 10 % isobutylalkoholischem Kalium gelöst. Die Lösung wurde in den Rest von 8 ccm 10 % isobutylalkoholischen Kalium einfiltriert. Die tiefrote Lösung färbte sich orange und es fiel bald ein orangegelb gefärbtes Salz aus. Dasselbe war fein verteilt, wurde in gleicher Weise wie das Tripropylatsalz behandelt und war dann relativ beständig.

Die Kaliumbestimmung ergab die Anwesenheit von 3 Kaliumisobutylat.

0,2528 g Subst. gaben 0,1052 g K_2SO_4

$C_{24}H_{35}O_9N_4K$

Berechnet	Gefunden
K 18,28 %	18,69 %.

Benzylalkoholatsalze des Pikrylanilins.

Da sich Alkali schwer in Benzylalkohol löste, versuchte ich Kaliumbenzylalkoholat durch Einwirkung von Kalium auf Benzylalkohol herzustellen. Das Kalium löste sich zwar im Alkohol, die Lösung färbte sich jedoch bald grün; als noch nicht alles gelöst war, schieden sich schwarze Flocken ab. Die Lösung erwärmte sich und die Reaktion steigerte sich bis zur Explosion, wobei intensive Dampfentwicklung vor sich ging und das Reaktionsgemisch vollständig verkohlte. Deshalb wurden 10 g Alkali in 100 g Benzylalkohol unter Erwärmen gelöst und die dickflüssige Lösung mit Äther verdünnt. Die Salze des Pikrylanilins mit Benzylalkoholat erwiesen sich als äusserst schwer zu fassen. Das Monosalz erhielt ich überhaupt nicht. Die Lösung von Pikrylanilin in Benzylalkohol färbte sich zwar auf Zusatz von benzylalkoholischem Kali sofort dunkelrot, ich konnte

jedoch das entsprechende Salz nicht isolieren. Es wurde deshalb ein Überschuss von Alkali verwandt um ein Polysalz zu erhalten.

$^1/_2$ g Pikrylanilin wurden in 15 ccm Benzylalkohol gelöst und mit der 3—4fach molekularen Menge 10% benzylalkoholischen Kali versetzt. Erst durch mehrmaliges vorsichtiges Hinzufügen von Äther konnte ich die Fällung eines roten Salzes bewirken. Dies zeigte jedoch, als es abgesaugt und ausgewaschen war, eine sehr geringe Beständigkeit.

Auf einen Tonteller gebracht, verlor es bald seine Farbe und wurde unter Verschmieren schwarz. Auch bei sehr schnellem Arbeiten konnte der Zersetzung durch die Luft nicht aus dem Wege gegangen werden, sodass eine K-Bestimmung unmöglich war.

Es seien noch einige bemerkenswerte Reaktionen des Pikrylanilins angeführt. Auch mit alkoholischem Ammoniak färbt sich die alkoholische Suspension von Pikrylanilin tiefrot, ebenso mit Sodalösung. Pyridin dagegen erwies sich als indifferent Pikrylanilin gegenüber.

Salze des Methylpikrylanilins.

Das Methylpikrylanilin stellte ich durch Einwirkung 2 Mol. Monomethylanilin auf 1 Mol. Pikrylchlorid dar. Aus Aceton umkristallisiert, zeigte das Produkt den S.P. 109°. Sudborough und Pikton geben (l. c.) an, das der von Turpin[1]) und Wedekind[2]) für Methylpikrylanilin bestimmte Schmelzpunkt von 108° unrichtig sei, es schmelze vielmehr bei 128°. Diese Bemerkung Sudboroughs und Piktons veranlasste mich, diese

1) Turpin B. 24, Rf. 949.
2) Wedekind B. 33, 426.

Erscheinung näher zu untersuchen. Ich erhielt denn auch ein Methylpikrylanilin, dass bei 128—9° schmolz, fand aber, dass zwei Modifikationen existieren. Löst man 1 g Pikrylmethylanilin in 25 ccm gew. Alkohol und kühlt die Lösung schnell ab, so fallen dunkelrote, lange Prismen, die bei 129° schmelzen, ohne sich bei 108° zu verändern.

Löst man dagegen 1 g Pikrylmethylanilin in 50 ccm gew. Alkohol und lässt langsam erkalten, so fallen glänzend braunrote Blätter, die bei 108° erweichen, um bei 129° zu schmelzen. In einen auf 108° vorgewärmten Schmelzpunktbestimmungsapparat gesteckt, schmelzen sie, während die Prismen bei dieser Temperatur keine Veränderung zeigen.

Die Versuche, das Kaliummethylat des Methylpikrylanilins zu erhalten, verliefen negativ. Auch bei mehrfach geänderten Versuchsbedingungen und trotzdem ich in konzentrierten Lösungen mit 20% methylalkoholischem Kali arbeitete, konnte ich das Kaliumsalz nicht isolieren. Die Lösung färbte sich zwar auf Zusatz des Alkalis momentan intensiv rot, es fiel jedoch nach einiger Zeit unverändertes Methylpikrylanilin aus.

Kaliumäthylatsalz vom Methylpikrylanilin.

Auch bei Anwendung von äthylalkoholischem Kali führten die Versuche zu keinen befriedigenden Resultat. Trotz mehrfach geänderter Versuchsbedingungen konnte ich kein reines Dikaliumäthylatsalz gewinnen. Andererseits bei Anwendueg von grossem Überschuss an Alkali erhielt ich unreines Trikaliumäthylatsalz, dessen Kaliumgehalt durch anhaftendes Kali zu hoch war.

$^1/_2$ g Methylpikrylanilin wurden in 25 ccm absolut.

Alkohol unter Zusatz von 20 Tropfen 10 % äthylalkoholischem Kali gelöst. Nachdem die Lösung filtriert war, wurde sie mit dem Rest von 6,5 ccm 10 % äthylalkoholischem Kali versetzt. Erst nach wiederholtem Zusatz von wenig Benzol fiel ein ziegelrotes amorphes Salz. Es wurde schnell abgesaugt, mit Alkohol und Benzol gewaschen, auf Ton gestrichen und über Kali getrocknet. Der Kaliumgehalt zeigte, dass ich es mit unreinem Methylpikrylanilintrikaliumäthylat zu tun hatte.

0,2012 g Subst. gaben 0,1033 g K_2SO_4

$C_{19}H_{25}O_9N_4K_3$

Berechnet	Gefunden
K 20,52 %	23,06 %.

Pikrylmethylanilindikaliumpropylat.

$^1/_2$ g Methylpikrylanilin wurde in 20 ccm Propylalkohol gelöst und in 7 ccm 10 % propylalkoholisches Kali einfiltriert. Aus der roten Lösung fiel ein braunrotes, fein verteiltes Salz, das, in angegebener Weise behandelt, relativ beständig war. Durch die Kaliumbestimmung erwies es sich als Dikaliumpropylat des Methylpikrylanilins.

0,1988 g Subst. gaben 0,0703 g K_2SO_4

$C_{19}H_{24}O_8N_4K_2$

Berechnet	Gefunden
K 15,17 %	15,88 %.

Pikrylmethylanilintrikaliumisobutylat.

Bei der Darstellung des Isobutylkaliumsalzes stellten sich ebenfalls Schwierigkeiten heraus, so dass es nicht möglich war, ein reines Salz zu erhalten.

$^1/_2$ g Methylpikrylanilin wurden in 20 ccm Isobutylalkohol gelöst und in 8 ccm 10 % isobutylalkoholisches

Kali einfiltriert. Es fiel aus der roten Lösung ein dunkelrotes Salz in feiner Verteilung. Es wurde in der oben beschriebenen Weise behandelt, war an der Luft sehr unbeständig.

0,1717 g Subst. gaben 0,0732 g K_2SO_4

$C_{25}H_{37}O_9N_4K_3$

Berechnet	Gefunden
K 17,89%	19,14%.

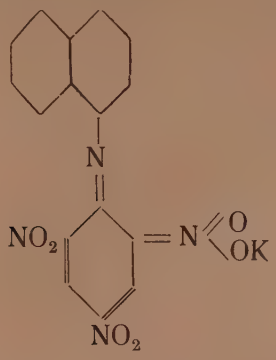
Kaliumsalz des Pikryl-α-naphtylamins.

1 Mol. Pikrylchlorid wurden mit 2 Mol. α-Naphthylamin in Reaktion gebracht, nachdem beide in Alkohol gelöst waren. Das Reaktionsgemisch färbte sich zuerst tiefrot, eine Färbung, die wohl auf die vorübergehende Bildung des Additionsproduktes zurückzuführen war, wurde aber bald ziegelrot. Es fiel das Pikryl-α-naphtylamin[1]) in quantitativer Ausbeute in roten Blättchen aus. Aus Aceton umkristallisiert, zeigte es den S.P. 199°.

1 g Pikryl-α-naphtylamin wurde in 25 ccm Methylalkohol unter Zusatz von 10 Tropfen 20% methylalkoholischem Kali gelöst. Die dunkelrote Lösung wurde filtriert und noch 15 Tropfen Alkali hinzugefügt. Nach ein- bis zweistündigem Stehen war ein schwarzes, metallisch blaugrün schillerndes Salz in derben Spiessen ausgefallen. Dasselben war an der Luft und gegen schwache Säuren beständig. Die groben Kristalle werden von Wasser nur sehr langsam zersetzt. In Alkohol und Aceton ist das Salz löslich, in Benzol und Äther unlöslich. Die Analysen zeigten, dass das Salz im Gegensatz zu allen andern ohne Eintritt von Alkohol entstanden, ihm also in Übereinstimmung mit den Angaben

1) Soudborough l. c.

von Sudborough und Pikton die Zusammensetzung $C_{16}H_9O_6N_4K$ zukommt; aus den eingangs erörterten Gründen ist ihn die Formel



zu erteilen.

0,1390 g Subst. gaben 0,0302 g K_2SO_4

0,1597 g Subst. gaben 20,4 ccm N (18°, 734 mm)

$C_{16}H_9O_6N_4K$

Berechnet	Gefunden
K 9,95%	9,76%
N 14,28%	14,24%

Das trockne Salz wurde auf seine Beständigkeit geprüpft und da zeigte sich, dass es im Trockenschrank auch bei Temperaturen von 125—30° noch vollständig beständig ist und keinen Gewichtsverlust erleidet. S.P. über 230°.

1 g Pikryl-α-naphtylamin wurden in 30 ccm abs. Alkohol unter Zusatz von 10 Tropfen 20% äthylalkoholischen Kali gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit weiteren 15 Tropfen Alkali versetzt. Nach ein- bis zweistündigem Stehen der Lösung war ein schwarzes metallisch glänzendes Salz in Spiessen ausgefallen. Dies besass dieselben Eigenschaften wie das aus methylalkoholischer Lösung gewonnene Salz und zeigte auch dieselbe Zusammensetzung.

0,1822 g Subst. gaben 0,0400 g K_2SO_4

$C_{16}H_9O_6N_4K$

Berechnet	Gefunden
K 9,95%	9,86%.

$^1/_2$ g Pikryl-α-naphtylamin wurden in 15 ccm Benzol gelöst und 10 ccm Isobutylalkohol zugesetzt. Zur filtrierten Lösung wurden 5 ccm 10% isobutylalkoholisches Kali hinzugefügt. Trotz des Überschusses an Alkali fiel wieder ein schwarzes Salz aus. Die Neigung Alkoholatsalze zu bilden, ist also beim Pikryl-α-naphtylamin nicht vorhanden.

Gelbes Kaliumsalz des Pikryl-α-naphtylamins.

1 g Pikryl-α-naphtylamin wurden in 25 ccm Benzol heiss gelöst und vorsichtig in 30 ccm cc. äthylalkoholisches Kali (cc. 25%) unter energischem Turbinieren eingetropft. Anfangs entstand ein Niederschlag, der sich aber bald löste. Die Lösuug blieb, auch nachdem alles Pikryl-α-naphtylamin hinzugegeben war, klar. Erst als das Reaktionsgemisch vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt wurde, fiel ein gelbes Salz aus. Das gallertartige Produkt wurde nach längerem Stehen so gut wie möglich abgesaugt und mit etwas abs. Alkohol digeriert. Es liess sich nun viel besser filtrieren und war auf Ton gestrichen relativ beständig. Die Kaliumbestimmung zeigte, dass auch durch eine derartige Behandlung das anhaftende Kali sich nicht entfernen lässt. Die für K erhaltenen Zahlen waren um mehrere Procente zu hoch.

Salze des Pikryl-β-naphtylamins.

Pikryl-β-naphtylamin wurde hergestellt durch Kondensation von Pikrylchlorid und β-Naphtylamin. Ich erhielt das Produkt in orange-roten Nadeln in fast quantitativer Ausbeute bei Verwendung von 1 Mol. Pykrilchlorid auf 2 Mol. Base. Nach dem Umkristallisieren auf Aceton zeigte das Pikryl-β-naphtylamin den in der Literatur angegebenen S.P. 233°.

Kaliummethylat des Pikryl-β-naphtylamins.

1 g Pikryl-β-naphtylamin wurde in 10 ccm Methylalkohol unter Zusatz von 1 ccm 20% methylalkoholischem Kali gelöst und sofort filtriert. Beim Abkühlen kristallisierte aus der tiefroten Lösung ein schwarzes Salz in zu halbkugeligen Drüsen vereinigten Nadeln aus. Es wurde abgesaugt und erwies sich als weniger beständig als das Pikryl-α-Naphtylaminsalz, immerhin lag sein S.P. bei ungefähr 173°. Es verlor an der Luft bald seinen Glanz und löste sich in Wasser unter Rückbildung von Pikryl-β-naphtylamin. Die Analysen zeigten, dass das Produkt das Monokaliummethylalkoholatsalz des Pikryl-β-naphtylamins war.

0,1688 g Subst. gaben 20,2 ccm N (741 mm, 20°)
0,1698 g Subst. gaben 20,6 ccm N (743 mm, 22°)
0,1608 g Subst. gaben 0,0328 g K_2SO_4

$C_{17}H_{13}O_7N_4K$

Berechnet	Gefunden
N 13,21%	13,27, 13,38%
K 9,19%	9,16%.

Kaliumäthylatsalz des Pikryl-β-naphtylamins.

1 g Pikryl-β-naphtylamin wurden in 10 ccm abs. Alkohol durch Zusatz von 2 ccm 10% äthylalkoholischem

Kali in Lösung gebracht und schnell filtriert. Beim Abkühlen der Lösung fiel nach einigen Stunden ein schwarzes Salz in grossen festen Drusen aus, die aus radial angeordneten Nadeln zusammengesetzt waren. Auch dies Salz erwies sich, als es abgesaugt war, als zersetzlich an der Luft und zeigte Ähnlichkeit mit dem Methylsalz S.P. 168°. Die Kaliumbestimmung zeigte, dass es das Monokaliumäthylatsalz des Pikryl-β-naphtylamins vorliegt.

0,1506 g Subst. gaben 0,0300 g K_2SO_4

$C_{18}H_{15}O_7N_4K$

Berechnet	Gefunden
K 8,904 %	8,946 %.

Die Versuche ein Kaliumalkoholatsalz des Pikryl-β-naphtylamins in Isobutylalkohol darzustellen, hatte kein befriedigendes Resultat. Ich erhielt zwar übereinstimmende Analysen, auch schienen die Salze ihrem Aussehen nach einheitlich zu sein, es lässt sich jedoch keine dem Alkaligehalt entprechende Formel finden.

$^1/_2$ g Pikryl-β-naphtylamin wurden in 20 ccm Isobutylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen 10 % isobutylalkoholischen Kali gelöst und in den Rest von 7 ccm 10 % isobutylalkoholischem Kali einfiltriert. Die zuerst tief dunkle Lösung entfärbte sich, wurde orange und es fiel ein amorphes hellrot gefärbtes Salz aus. Dies wurde schnell abgesaugt, mit Isobutylalkohol und Benzol gewaschen, auf Ton gestrichen und über Kali getrocknet. Die Kaliumbestimmung zeigte, dass das Salz unrein oder ein Gemisch war.

0,1293 g Subst. gaben 0,0419 g K_2SO_4
= 14,55 % K.

Pikryl-β-naphtylamindikaliumisobutylat würden 13,50 % Kalium erfordern, während die Anwesenheit von 3 Alko-

holaten 16,8% K. ausmachen würde. Deshalb wurde derselbe Versuch nochmals gemacht, jedoch wieder erhielt ich ein Produkt mit demselben Alkaligehalt, der dem Dikaliumisobutylat $C_{16}H_{10}O_6N_4 \cdot 2\ C_4H_9OK$ am nächsten kommt.

0,1226 g Subst. gaben 0,0397 g K_2SO_4

$C_{24}H_{28}O_8N_4K$

Berechnet	Gefunden
13,50%	14,55%.

Ein Salz der Formel

$C_{16}H_9O_6N_4K \cdot C_4H_9OK$

erfordert 15,4% K.

Pikrylchlorid und Monomethyl-α-naphtylamin.

1,6 g Pikrylchlorid wurden in Alkohol gelöst und mit 2 g Monomethyl-α-naphtylamin $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Beim Erkalten fiel auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser ein schwarzer Körper in langen Nadeln. Dieser ist in Alkohol sehr leicht löslich und enthält Halogen. Aus Alkohol umkristallisiert, stellt es schöne, seidenglänzende, dunkelrote, verfilzte Nadeln vom S.P. 94° dar, und zwar liegt in ihm ein Additionsprodukt aus gleichen Molekülen der Komponenten vor.

0,1454 g Subst. gaben 18,4 ccm N (20°, 735 mm)

$C_{17}H_{11}O_6N_4Cl$

Berechnet	Gefunden
N 13,86%	14,26%.

Pikrylmethyl-α-naphtylamin.

Die alkoholische Lösung von 1,6 g Pikrylchlorid wurde mit 2 g Methyl-α-naphtylamin $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Schon nach $1^1/_2$ Stunden fiel während des Kochens das Kondensa-

tionsprodukt in schwarzen Kristallkörnern aus. Beim Abkühlen der Lösung fiel die Hauptmenge in kleiu kristallisierten Tafeln mit metallischem Glanz. Aus Benzol umkristallisiert, zeigte das Produkt den von Sudborough und Pikton für Pikrylmethyl-α-naphtylamin angegebenen S.P. 247°. Mit alkoholischem Kali behandelt zeigte das Pikrylmethyl-α-naphtylamin in alkoholischer Suspension keine Lösung unter Dunkelfärbung.

Die Alkoholatsalze des 2 · 4-Dinitrodiphenylamins.

1 Mol. 1:2:4 Bromdinitrobenzol wurden mit 2 Mol. Anilin in Reaktion gebracht. Das Kontensationsprodukt war leicht zu gewinnen, wurde zur Entfernung des nebenbei entstandenen Anilinsalzes mit stark verdünnter Essigsäure gewaschen; aus Aceton umkristallisiert, fiel es in schönen, gelbroten Nadeln aus, die den S.P. 156° zeigten[1]).

Methylsalz.

$^1/_2$ g Dinitrodiphenylamin wurde in 15 ccm Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen 20 % methylalkoholischem Kali gelöst und in 6 ccm 20 % methylalkoholischen Kali einfiltriert. Erst nach Zusatz von wenig Benzol fiel bei längerem Stehen ein schwarzes, stark violett schillerndes Salz in Nadeln aus. Dasselbe verlor an der Luft und im Exsiccator bald seinen Glanz, blieb aber schwarz. Durch die Kaliumbestimmung erwies sich das Salz als das Monokaliummethylatsalz des Dinitrodiphenylamins. Es zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Alkoholatsalze des Pikrylanilins.

0,2602 g Subst. gaben 0,0676 g K_2SO_4

$C_{13}H_{12}O_5N_3K$

Berechnet	Gefunden
K 11,88 %	11,66 %.

1) Mulder C. 1906 II. 33.

Kaliumäthylatsalz.

$^1/_2$ g Dinitrodiphenylamin wurden in 15 ccm abs. Alkohol durch Zusatz von einigen Tropfen alkoholischen Kali gelöst und in 6 ccm 20% alkoholisches Kali einfiltriert; erst nach wiederholtem Zusatz von wenig Benzol fielen geringe Mengen eines roten Salzes aus, die jedoch nicht genügten um eine Kaliumbestimmung davon zu machen.

Kaliumpropylatsalz.

$^1/_2$ g Dinitrodiphenylamin wurden in 15 ccm heissem Propylalkohol suspendiert und durch einige Tropfen 10% propylalkoholischem Kali möglichst in Lösung gebracht. Die Lösung wurde in 6 ccm 10% propylalkoholiches Kali einfiltriert. Aus der tief roten Lösung fiel zuerst ein Salz ölig aus, schied sich jedoch nach längerem Stehen in grossen zu Drusen vereinigten braunschwarzen Nadeln ab. Diese waren sehr unbeständig und nahmen an der Luft bald orange Färbung an. Infolgedessen war es unmöglich den Kaliumgehalt des Salzes zu bestimmen. Offenbar war jedoch durch die dunkle Farbe, dass es ein Monokaliumpropylatsalz des Dinitrodiphenylamins sei.

Kaliumisobutylatsalz.

$^1/_2$ g Dinitrodiphenylamin wurde in 15 ccm heissem Isobutylalkohol suspendiert und durch Zusatz einiger Tropfen 10% isobutylalkoholischem Kali in Lösung gebracht. Die Lösung wurde in 6 ccm 10% isobutylalkoholisches Kali einfiltriert. Beim Erkalten fiel ein schwarzes mikrokristallinisches Salz in metallglänzenden Nadeln aus, die an der Luft leicht orange Färbung annahmen, also in Dinitrodiphenylamin übergingen. Durch die Analyse erwies sich das Salz als Monokaliumisobutylat des Dinitrodiphenylamins.

0,2091 g Subst. gaben 0,0510 g K_2SO_4

$C_{16}H_{18}O_5N_3K$.

Berechnet	Gefunden
K 10,51 %	10,95 %.

Im Gegensatz zum Trinitrodiphenylamin (Pikrylanilin) lässt sich weder beim Di- noch beim Mononitrodiphenylamin in concentriertestem alkoholischen Kali ein gelbes Salz erhalten; die betr. Lösungen bleiben dunkelrot.

Versuche über das Verhalten ähnlicher Polynitramine gegen Alkali.

Darstellung von Trinitrophenyldiäthylamin.

2 g = 2 Mol. Diäthylamin wurden in die lauwarme alkoholische Lösung von 1 Mol. Pikrylchlorid eingegossen. Ein sofortiger Farbenumschlag in Rot zeigte, dass die Condensation momentan vor sich ging. Bald erstarrte fast die ganze Flüssigkeit zu einer roten Kristallmasse. Das Produkt wurde abgesaugt mit verdünnter Essigsäure gewaschen. Ausbeute fast 4 g. Aus Aceton umkristallisiert fiel das Diäthylpikramid in grossen roten Tafeln aus und zeigte den S. P. 164°. In Alkohol ist es schwer, in Aceton, Benzol leicht, in Äther ziemlich schwer löslich. Eine alkoholische Suspension des Diäthylpikramids zeigte mit Kali sofortige Dunkelfärbung. So in Lösung gehalten, fiel das Amin auf Zusatz von Essigsäure in gelber Modifikation aus, wurde jedoch an der Luft bald wieder rot.

Siehe Inaug.-Dissert. von Jacob Oechslin Leipzig 1907 [1]).

---

1) Weitere Angaben über das Diäthylpikramid finden sich bei Romborgh B. 16, 2674.
Jaeger C. 1906 II 1314.

Das Verhalten des Dibenzylpikramids gegen alkoholisches Kali.

1 g = 2 Mol. Dibenzylamin wurden mit 1 Mol. alkoholischer Pikrylchloridlösung in Reaktion gebracht. Die Reaktionsflüssigkeit erstarrte sofort zu einer gelben Kristallmasse.

Abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure gewaschen wurde das Produkt aus Benzol umkristallisiert. Das **Dibenzylpikramid** fiel in feinen gelben Nädelchen vom S. P. 174° aus. In Alkohol ist es schwer, in Aceton, Benzol leicht, in Äther weniger leicht löslich. Die alkoholische Suspension zeigte mit Alkali sofortige Dunkelfärbung unter Lösung, was auf Salzbildung zurückgeführt werden musste. Die Analyse ergab:

0,1358 g Subst. gaben 16,3 ccm N (744 mm, 26°)

$C_{20}H_{16}O_6N_4$

Berechnet	Gefunden
N 13,72 %	13,42 %.

Bei allen Trinitroderivaten konnte ich die Erscheinung beobachten, dass die dunkle Färbung, die die alkoholische Lösung anfangs durch Alkali angenommen hatte, bei weiterem Zusatz von Alkali in Gelb umschlug. Eine Erscheinung, die auf die Bildung von Polysalzen zurückzuführen ist.

Das Verhalten von 2·4-Dinitrodiphenyläthylamin.

6,5 g = 2 Mol. Monoäthylamin wurden mit 1 Mol. Bromdinitrobenzol (1 : 2 : 4), das in der nötigen Menge Alkohol gelöst war, in Reaktion gebracht. Eine Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht, kristallisiert bei Abkühlung durch eine Kältemischung aus dem Reaktionsgemisch das Dinitrodiphenyläthylamin in orangegelben Prismen aus. Nach dem Umkristallisieren aus

Aceton zeigte der Körper den S. P. 95°. Dinitrodiphenyläthylamin zeigte in alkoholischer Suspension mit Alkalien keine Rotfärbung, die auf Salzbildung schliessen lassen könnte [1]).

2·4-Dinitrodiphenylmethylamin [2]).

3 g = 2 Mol. Monomethylanilin wurden mit 1 Mol. Bromdinitrobenzol, das in Alkohol gelöst war, in Reaktion gebracht. Nachdem das Gemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt war, kristallisierte bei starker Abkühlung das Condensationsprodukt in orange gefärbten Kristallen aus. Aus Benzol umkristallisiert fiel das Dinitrodiphenylmethylamin in schönen orangeroten Nadeln vom S. P. 166° aus.

Ebenso wie das Äthylderivat zeigte das Dinitrodiphenylmethylamin mit Alkalien keine Rotfärbung, ist also nicht zur Salzbildung befähigt.

2·4-Dinitrophenyldiamylamin.

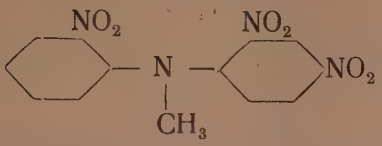
3 g = 2 Mol. Diamylamin wurden mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Bromdinitrobenzol eine Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Es schied sich beim Abkühlen ein gelbes Öl ab, das auch nach der Entfernung des unveränderten Diamylamins nicht zum Kristallisieren zu zwingen war.

---

1) Über das Dinitrodiphenylaethylamin siehe: Ullmann C. 1904 I 1570. Mulder C. 1906 II 33, Jaeger C. 1906 II 1314.

2) S. Jaeger C. 1906, 1314 II, Reitzenstein C 1903 II 1064, Leymann B. 15, 1235.

Versuche zur Darstellung von 2 : 4 Dinitrophenylmethylorthonitranilin.



Wir beabsichtigten das Produkt durch Condensation von Monomethylorthonitranilin und Bromdinitrobenzol darzustellen.

Darstellung von Monomethylorthonitranilin

nach Bamberger[1]) durch Methylierung von o-Nitranilin. Nachdem der Bombeninhalt alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben war, konnte das übergetriebene Öl nicht fest erhalten werden. Es wurde deshalb in Äther aufgenommen und derselbe verdampft, worauf die Lösung nach längerem Stehen in der Kälte erstarrte. Um es rein zu erhalten, wurde ein Teil wieder in wenig Äther gelöst und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. In starker Kältemischung schossen nach Impfung mit einigen Kristallen rote Nadeln vom angegebenen S. P. 34° an.

2,5 g = 1 Mol. Monomethylorthonitranilin wurden mit 1 Mol. Bromdinitrobenzol und 1 Mol. Natriumacetat in der nötigen Menge Alkohol gelöst. Nach kurzem Kochen auf dem Wasserbade fielen seidenglänzende Nadeln aus. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, es fiel im Filtrat ein körniger, gelber Körper aus. Beide zeigten den unscharfen S. P. bei 70°. Der sichtbar beigemengte dritte Körper erwies sich durch seine Wasserlöslichkeit als bromwasserstoffsaures Salz. Der unlös-

1) B. 27. I 378.

liche Rückstand gab sich als unverändertes Bromdinitrobenzol zu erkennen. Das ganze Reaktionsgemisch wurde nunmehr 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch jedoch ebenfalls keine Einwirkung erzielt wurde. Deshalb wurde das gesamte Material 3—4 Stunden im Bombenrohr auf 125° erhitzt. Nach 3 Stunden war ein gelber Körper ausgefallen, der oberhalb 280° schmolz, zum Explodieren neigte und sich durch seine Löslichkeit in Wasser als Natriumsalz des Dinitrophenols erwies. Darauf wurde Monomethylorthonitranilin mit der entsprechenden Menge Bromdinitrobenzol ohne Natriumacetat im Bombenrohre auf 180° erhitzt. Es zeigte sich jedoch keine Veränderung der Materialien. Da nicht ausgeschlossen war, dass die orthoständige Nitrogruppe die Condensation verhindere, wurde para Nitranilin zur Condensatien verwandt. Dieses wurde in der gleichen Weise nach Bamberger dargestellt.

Monomethylparanitranilin wurde mit der molekularen Menge Bromdinitrobenzol im Bombenrohr eingeschlossen und bis auf 180° erhitzt. Aus der Reaktionsflüssigkeit kristallisiert ein braungelber Körper aus vom S. P. 150°, der sich als unverändertes $C_6H_4NO_2NH \cdot (CH_3)$ erwies. Nachdem die Versuche auf diesem Wege zu keinem Resultat führten, versuchte ich die Condensation von Monomethyl-p-Nitranilin mit Hilfe der katalytischen Eigenschaft des Kupfers nach Irma Goldberg[1]) durchzuführen.

Der Versuch wurde ausgeführt mit 2 g p-Nitromonomethylanilin und der bimolekularen Menge Bromdinitrobenzol in siedendem Nitrobenzol. Nachdem nach

---

1) B. 40. 4541.

Vorschrift das resultierende Reaktionsgemisch durch Wasserdampf vom Nitrobenzol befreit war, blieb eine stark verharzte, schwarze Masse zurück, die abgesaugt wurde. Unter Erwärmen in Benzol digeriert, löste sich ein Teil. Aus der concentrierten Lösung fiel, trotzdem eine starke Kältemischung angewandt wurde, ein Öl aus. Der in Benzol gelöste Teil wurde mit Alkohol behandelt. Mit Wasser verdünnt, zeigte die alkoholische Lösung eine Trübung, die sich in feinen Öltröpfchen absetzte. Das aus Benzol ausgeschiedene Öl wurde abermals in Benzol gelöst und letzteres in der Kälte verdunsten gelassen. Es blieb eine teilweise erstarrte Masse zurück, die in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gelöst, bei Zusatz von Alkohol gelblich braune Kristalle fallen liess. Da beim weiteren Verdunstenlassen des Chloroforms sich wieder ein Öl ausscheiden wollte, wurden die Kristalle abgesaugt. Sie zeigten den S. P. 152°, waren also unverändertes Material.

Aus der alkoholischen Lösung liess sich kein kristallinischer Körper erhalten. Ebenso führte der Versuch o-Nitromonomethylanilin nach J. Goldberg mit 1.2.4 Bromdinitrobenzol zu condensieren zu keinem Erfolg.

Auch die Darstellung von 1.2.6-Chlordinitrobenzol nach Ostromissleusky[1]) lieferte nur sehr geringe Menge des fraglichen Nitroproduktes, während in der Hauptsache 1.2.4 Chlordinitrobenzol gebildet wurde.

Versuche, das Kalium im Pikrylanilinkaliummethylat zu ersetzen.

Ich versuchte zuerst durch Behandlung des Kaliumsalzes mit Jodmethyl auf dem Wasserbad unter Queck-

1) J. p. Ch. 1908, 17, 18.

silberabschluss eine Methylgruppe einzuführen. Verschiedene Versuche lieferten jedoch Pikrylanilin zurück.

Deshalb wurde $^1/_2$ g Pikrylanilin-mono-Kaliummethylat in 40 ccm Benzol suspendiert, wird mit 0,4 g Jodmethyl in der Wasserbadbombe $2^1/_2$ Stunden eingeschlossen. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Von dem Niederschlag, der sich als Jodkalium erwies, abfiltriert, wurde die Hauptmenge Benzol abdestilliert. Das aus der abgekühlten Flüssigkeit ausgeschiedene Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert und erwies sich durch seinen S. P. 128° als Methylpikrylanilin.

Es vermag ebenso auch Benzylchlorid in der Richtung nicht einzuwirken, dass Kalium ersetzt wird. Es wird vielmehr das Salz sofort gespalten.

Die Darstellung des Silbersalzes misslang, da das Monomethylkaliumpikrylanilin in Acetonlösung bei Zugabe von Silbernitrat, das in wenig Wasser gelöst und durch Aceton verdünnt war, sofortige Fällung von Silberoxyd neben Silbersalz bewirkte. Methylalkohol als Lösungsmittel erwies sich in diesem Falle als noch weniger brauchbar; es fiel neben Silberoxyd auch Pikrylanilin aus.

In der Annahme, dass Erwärmen für die Bildung der dem Salz entsprechenden Methylverbindung schädlich sein könnte, wurde Jodmethyl zur Acetonlösung des Salzes gegeben und einige Tage sich selbst überlassen. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein roter Körper aus, der nach einmaligem Umkristallisieren den S. P. 170° zeigte, also unverändertes Pikrylanilin war.

Kaliumpropylatsalz des Trinitrobenzols.

1 g Trinitrobenzol wurden in 75 ccm Propylalkohol gelöst und mit $6^1/_2$ ccm 10 % propylalkoholischem Kali

versetzt. Die anfangs tiefrote Lösung färbte sich bald hell und es fiel ein fein verteiltes dunkelrotes Salz aus. Dasselbe war sehr unbeständig und wurde analog den Polysalzen des Pikrylanilins behandelt. Die Kaliumbestimmung zeigte, dass das Salz stark mit Kali verunreinigt sei, voraussichtlich aber ein Trikaliumpropylat des Trinitrobenzols darstelle.

0,1415 g Subst. gaben 0,0798 g K_2SO_4

$C_{15}H_{24}O_9N_3K_3$.

Berechnet	Gefunden
K 23,07 %	25,32 %.

Trikaliumpropylat des Trinitrotoluols.

1 g Trinitrotoluol wurden in 35 ccm Propylalkohol gelöst und 6 ccm 10 % propylalkoholisches Kali hinzugesetzt. Die Lösung färbte sich rotviolett und es fiel ein rotes Salz aus, das amorph, und deshalb an der Luft nicht beständig war. Die Kaliumbestimmung ergab zu wenig Kalium für 3 Kaliumalkoholat. Deshalb wurde eine Trockenbestimmung im trocknen Luftstrom gemacht, die den Gehalt von 7,12 % Wasser nachwies. Unter Berücksichtigung dieses Wassergehaltes stimmte der Kaliumgehalt auf die Anwesenheit von drei Kaliumalkoholat. Es sei jedoch bemerkt, dass beim Betupfen des Salzes mit verdünnter Salzsäure eine geringe Gasentwicklung mit Hilfe der Lupe zu sehen war, die auf partielle Zersetzung des Salzes unter Bildung von Alkalicarbonat hindeutet.

0,1648 g Subst. gaben 0,0737 g K_2SO_4

$C_{16}H_{26}O_9N_3K_3$.

Berechnet	Gefunden
K 22,45 %	21,62 %.

Als das Salz auf dieselbe Weise nochmals dargestellt worden war und auf Ton gestrichen in den Exsiccator gebracht wurde, explodierte es heftig schon beim Evacuieren. Auch im Trockenschrank verpuffte es im trocknen Luftstrom bei 60° heftig. Infolgedessen wurde von weiteren Untersuchungen Abstand genommen.

Der Umstand, dass die intensiv roten, alkalisch alkoholischen Lösungen des Trinitrobenzols wie -toluols sich auf Zugabe von concentr. Lauge aufhellen, bezw. fast farblos werden, deutet darauf hin, dass auch hier gelbe oder schwach gefärbte Trialkalisalze entstehen.

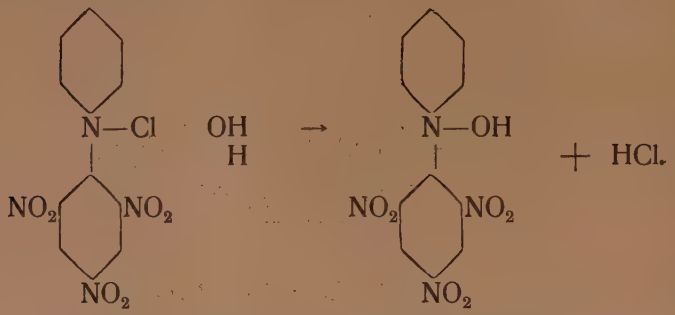
Über die Reaktionsprodukte von Pyridin und Pikrylchlorid.

Die folgenden Versuche unternahm ich infolge einer Beobachtung, die gelegentlich der Einwirkung von Pikrylchlorid auf secundäre Amine gemacht wurde. Um die Reaktion zu Ende zu führen, ohne zwei Moleküle wertvoller Base verwenden zu müssen, wurde zur Bindung der Salzsäure Pyridin zur Reaktionsflüssigkeit gefügt. Dabei färbte sich die Lösung tief dunkelrot und nach einiger Zeit waren grosse dunkelrote Kristalle ausgeschieden. Die nähere Untersuchung ergab, dass Pyridin mit Pikrylchlorid reagiert hatte, und zwar konnte ich ein Additionsprodukt von Pyridin und Pikrylchlorid isolieren.

Schon Wedekind[1]) hatte in einer Arbeit: „Über die Natur der Radikale" Untersuchungen darüber angestellt, ob sich Chloride der Carbonsäuren mit tertiären Amminbasen zu quaternären Ammoniumsalzen vereinigen könnten und war zu einem negativen Resultat gekommen. Nur bei Pikrylchlorid gelang es ihm, ein Additionsprodukt mit Pyridin zu fassen. Über dies Produkt berichtet er, es sei äusserst unbeständig, schon durch die Feuchtigkeit der Luft und durch Umkristallisieren aus hydroxylhaltigen Mitteln gehe es in das stabile

1) Annalen 323, 257 (1902).

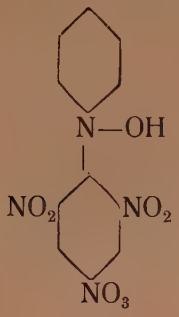
Pyridinpikrat über; er formuliert den Bildungsvorgang folgendermassen:



Wedekind stellt das Pikrylpyridinchlorid durch Vermischen äquimolekularer Mengen der Componenten in Benzollösung dar und gewinnt es als gelbliches, amorphes Pulver vom S. P. 115°. Die von Wedekind angegebenen Analysendaten stimmen bis auf den Stickstoffgehalt auf die Formel $C_{11}H_7N_4O_6Cl$ des Pikrylpyridinchlorides überein, er hat aber die Summenformel falsch berechnet und glaubt, dass seine Zahlen infolge einer Verunreinigung seines Chlorides mangelhafte Übereinstimmung zeigen. Allerdings entspricht der gefundene Stickstoffgehalt der irrtümlich berechneten Formel $C_{11}H_7N_3O_6Cl$, ist aber in Wirklichkeit viel zu niedrig. Leider ist Wedekinds Formel auch in das Richtersche Kohlenstofflexikon eingetragen und hat mir das Auffinden des Körpers anfangs erschwert.

Wedekind constatiert am Pikrylpyridinchlorid oder vielmehr am Pyridinpikrat die Eigenschaft, dass es sich in Alkalien mit tiefroter Farbe löst, eine Färbung, die sich noch in einer Verdünnung von 1 : 30000 erkennen lässt und auf Zusatz von Säure scharf in hellgelb umschlägt. Er empfiehlt den Körper deshalb als Indikator für saure Flüssigkeiten.

Von diesen Angaben erregten zwei Punkte meine Aufmerksamkeit. Die von Wedekind für Pyridinpikrat aufgestellte Formel:



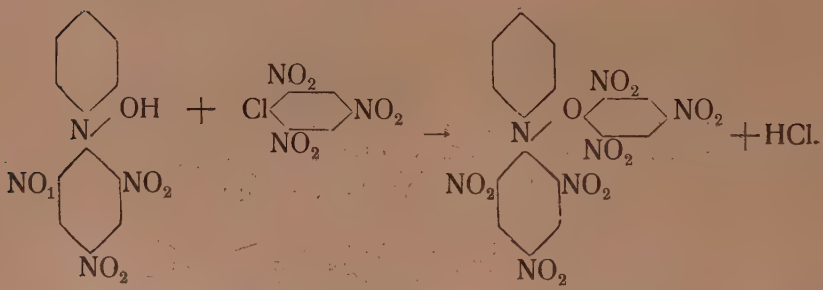
ist nicht die eines Pikrates, sondern die einer quaternären Ammoniumbase, des Pikrylpyridiniumhydroxydes. Ferner erschien mir die Angabe auffallend, dass Pyridinpikrat als das Salz einer gelben Säure und einer farblosen Base durch Alkali tiefdunkle Färbung annehmen sollte. Alkali musste, wenn keine Nebenreaktion im Spiele war, das Pyridin vom Pikrinsäurerest verdrängen und Natriumpikrat bilden. Tatsächlich zeigt Pyridinpikrat auf Zusatz von Alkali auch absolut keine Rotfärbung.

Deshalb untersuchte ich das Reaktionsprodukt von Pyridin und Pikrylchlorid genauer.

In alkoholischer Lösung erhielt ich bei Anwendung von je ein Mol. Pikrylchlorid und Pyridin das Pikrylpyridiniumchlorid — diese Bezeichnung ist wohl treffender als „Pikrylpyridinchlorid“ —, in schönen grossen Kristallen. Dies Produkt ist durchaus nicht so zersetzlich, wie Wedekind dies von seinem amorphen Pulver angibt, es lässt sich selbst aus Alkohol umkri-

stallisieren. Es geht zwar durch längeres Kochen in Eisessig in Pyridinpikrat über, durch Kochen in Alkohol entstand dagegen ein Produkt, das die Eigenschaften des vermeintlichen Pyridinpikrats von Wedekind gegen Alkali zeigte.

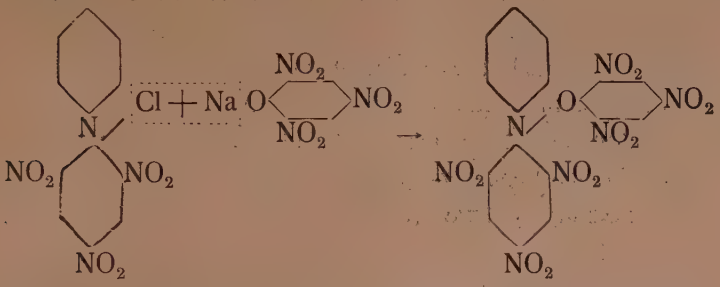
Es bildet sich nämlich aus dem Pikrylpyridiniumchlorid eine Verbindung $C_6H_2(NO_2)_3OHNC_5H_5$, eine quaternäre Base der von Wedekind für das Pikrat angegebenen Form, die rot gefärbt ist. Diese tritt mit Pikrylchlorid in Reaktion und liefert unter Salzsäureaustritt das Pikrat des Pikrylpyridinium. Der Vorgang entspricht folgender Gleichung:



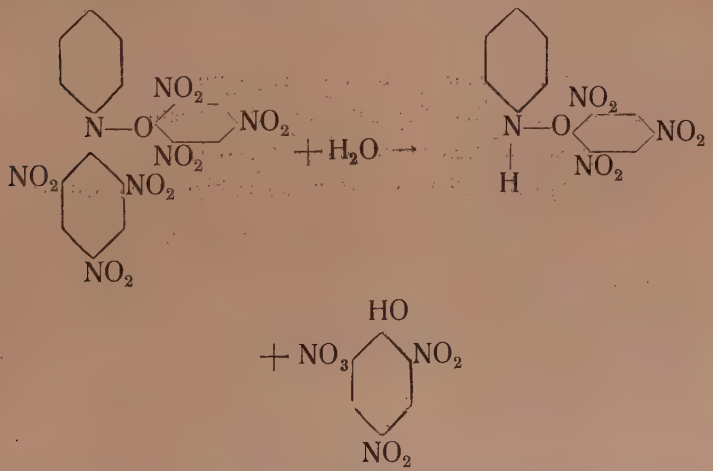
Diese Umsetzung konnte ich beim Lösen des Pikrylpyridiniumchlorides in Wasser schön beobachten. Das Chlorid ging sofort in Lösung, die Flüssigkeit färbte sich voraussichtlich infolge der Bildung der obenerwähnten Ammoniumbase rot, hellte sich jedoch bald wieder auf, wurde gelb und beim Erwärmen fiel das Pikrat des Pikrylpyridiniums aus.

Zum Pikrylpyridiniumpikrat gelangte ich ausserdem auf einem anderen Wege, der zugleich den Beweis für die oben angenommene Zusammensetzung der Verbindung giebt. Ich liess auf das Pikrylpyridiniumchlorid Natriumpikrat einwirken, worauf das Pikrat des Pikryl-

pyridins als schwerlöslicher Komplex sofort in schöner Form ausfiel. Folgende Gleichung gibt den Vorgang wieder:



Das Pikrylpyridiniumpikrat ist beständiger als das Chlorid. Nur Eisessig gegenüber erwies es sich als zersetzlich und ging nach längerem Kochen in Pyridinpikrat über. In Alkohol dagegen lieferte es auch nach längerem Behandeln in der Hitze nur geringe Mengen Pyridinpikrat. Der Prozess kann jetzt so vor sich gehen:



Der Körper, der mit Alkali die von Wedekind beobachtete Rotfärbung herruft, ist das Pikrylpyridiniumpikrat bezw. die Base

$$C_5H_5N\begin{matrix}OH\\ C_6H_2(NO_2)_3\end{matrix}.$$

Diese Base besitzt infolge des azidifizierenden Einflusses der Nitrogruppen, wozu noch zwei Phenylreste kommen, Alkali gegenüber saure Natur und bildet ein dunkelrotes Alkalisalz. Die Salzbildung geht voraussichtlich analog der — von Meisenheimer zuerst erklärten — Salzbildung beim Trinitrobenzol vor sich.

Anfangs hatte ich stets mit einem Überschuss an Pyridin gearbeitet und erhielt eine tiefrote Lösung. Diese Erscheinung machte Schwierigkeiten in der Erklärung, da auch das Pikrylpyridiniumchlorid in grossen von der Lösung granatrot gefärbten Kristallen ausfiel. Dieser Dunkelfärbung konnte auch bei Vermeidung von überschüssigem Pyridin nie ganz aus dem Wege gegangen werden. Die Erscheinung beruht wohl darauf, dass das Pikrylpyridiniumhydroxyd auch schon Pyridin gegenüber saure Natur zeigt und ein tiefrotes Salz liefert.

Arbeitete ich dagegen mit einem Überschuss von Pikrylchlorid so erhielt ich das Pikrylpyridiniumchlorid in nur geringer Ausbeute. Es fiel vielmehr ein grünlich gelber Körper aus der Lösung, der relativ beständig war. Dieser erwies sich als das Additionsprodukt von Pikrylchlorid an Pikrylpyridiniumchlorid

$$C_{11}H_7O_6N_4Cl \cdot C_6H_2(NO_2)_3Cl.$$

Möglicherweise erfolgt diese Anlagerung des Pikrylchlorides als Zwischenprodukt immer, und es liesse sich die Bildung von Pikrylpyridiniumpikrat aus Pikrylpyridiniumchlorid folgendermassen formulieren:

$$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot Cl \cdot NC_5H_5 + C_6H_2(NO_2)_3Cl = C_6H_2(NO_2)_3 \cdot Cl \cdot NC_5H_5 \cdot ClC_6H_2(NO_2)_3$$

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl \cdot NC_5H_5 \cdot ClC_6H_2(NO_2)_3 + HOH = C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NC_5H_5 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3 + 2\,HCl.$$

Das Pikrylpyridiniumjodid das sehr leicht aus dem Chlorid zu gewinnen ist, erwies sich bedeutend beständiger als dieses.

Weitere Untersuchungen, die sich besonders auf die Salzbildung der Base erstrecken sollten, musste ich abbrechen, da ich unter unangenehmen Wirkungen des Pikrylpyridiniumchlorides zu leiden hatte. Dieses hat die Eigenschaft ziemlich starke Excembildung hervorzurufen, die sich im Gesicht und besonders auf den äusseren Handflächen bemerkbar machte.

Praktischer Teil.

1 Mol. Pikrylchlorid wurden in Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Pyridin in Reaktion gebracht.

1. In der Kälte.

Das Reaktionsgemisch färbte sich nach einigem Stehen dunkelrot, und es fielen gelbe Nadeln aus, die, aus Aceton umkristallisiert, den S.P. 223° zeigten. Nach tagelangem Stehen hatte sich die Lösung entfärbt, war hellgelb geworden, und es waren neben gelben Nadeln grosse, fast farblose Kristalle ausgefallen, die den S.P. 126° zeigten.

2. In der Wärme.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde 20 Minuten auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Die gelbe Lösung färbte sich bald dunkelrot, wurde jedoch wieder gelb und liess noch in der Hitze gelbe Nadeln fallen, die, aus Aceton umkristallisiert den S.P. 223° zeigten. Nach längerer Zeit war neben gelben Nadeln ein farbloser Körper in grossen Kristallen ausgefallen. S.P. 128°.

Offenbar war die Reaktion in der Kälte wie in der Hitze gleich verlaufen.

Pikrylpyridiniumchlorid.

Die grossen Kristalle enthielten Chlor, waren in

Wasser, Äthyl- besonders Methyl-alkhol leicht löslich, unlöslich in Äther, Benzol.

Durch ihre Löslichkeit in Alkohol liessen sie sich leicht von den gelben Nadeln trennen und sich aus dieser Lösung gut umkristallisieren. Die Analyse des Produktes wies auf Wedekinds Pikrylpyridiniumchlorid hin.

In Alkohol gelöst und längere Zeit gekocht, geht das Chlorid in Pikrylpyridiniumpikrat (s. unten) über, dass schon in der Hitze ausfällt. Nach längerem Kochen liess sich in der Mutterlauge Pyridinpikrat nachweisen. In Eisessig dagegen lieferte das Pikrylpyridiniumchlorid allerdings auch erst nach längerem Kochen wesentlich Pyridinpikrat. Geringe Mengen Pikrylpyridinpikrat liessen sich jedoch auch hier noch durch Rotfärbung im Alkali nachweisen.

Der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Lenk verdanke ich folgende Angaben über die Kristallform des Chlorids.

Die Krystalle sind monoklin von Wolframit-ähnlicher Struktur: $\infty P \cdot \infty \breve{P} \cdot \infty oP + P + \breve{P}$, $\measuredangle \beta = 109^0 57' 35''$ $a : b = 0.4018 : 1 : c$.

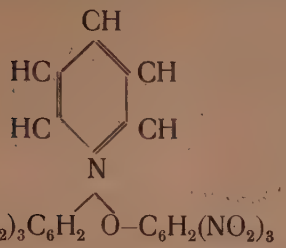
Die Analysen ergaben:

0,1872 g Subst. 0,0845 g AgCl
0,1568 g Subst. 0,2319 g CO_2
0,0391 g H_2O.
0,1585 Subst. 23,8 ccm N (735 mm 23°)

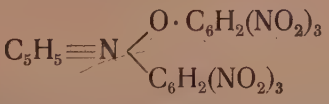
$C_{11}H_7N_4O_6Cl$

Berechnet	Gefunden
Cl 10,73%	11,10%
C 40,49%	40,33%
H 2,15%	2,72%
N 17,17%	16,75%.

Pikrat des Pikrylpyridiniumhydroxyd.



Die gelben Nadeln vom S.P. 223°, die ich direkt aus dem Reaktionsgemisch von Pikrylchlorid und Pyridin gewonnen hatte, konnte ich noch auf anderem Wege erhalten, wodurch seine Konstitution erwiesen wurde. Das Pikrylpyridiniumchlorid lieferte, wie schon bemerkt, durch Kochen in Alkohol und in Wasser denselben Körper vom S.P. 223°, musste sich also in diesen umlagern. Andererseits gab auch der fragliche Körper beim Behandeln mit Eisessig Pyridinpikrat. In der verdünnt alkoholischen Lösung gab Nitron eine gelbe Fällung, die sich durch den Schmelzpunkt als Nitronpikrat zu erkennen gab[1]). Es musste also freie Pikrinsäure in der Lösung sein. Eine quantitative Pikrinsäurebestimmung ergab, dass 85% des Körpers als Pikrinsäure gelöst war, während die Formel



bei einer vollkommenen Spaltung in Pyridin und Pikrinsäure 88% des letzteren verlangt.

Es mussten sich also zwei Pikrinreste mit einem Pyridin verbunden haben. War meine Auffassung richtig,

1) Z. f. prakt. Ch. 1908, 354 (Busch, Blume).

so sollte sich die Synthese der vorliegenden Verbindung aus Pikrylpyridiniumchlorides und Natriumpikrat bewirken lassen; tatsächlich erhielt ich aus diesen Komponenten sofort das Pikrylpyridiniumpikrat in den bekannten gelben Nadeln und Tafeln vom S. P. 223°. Es war also das Chlor durch den Pikrinsäurerest ersetzt. Dieser Ersatz geht in der Lösung spontan vor sich. Das Pikrylpyridiniumpikrat löst sich nur in Aceton gut, in der Hitze auch in stark verdünntem Alkohol, dem man einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt hat, und lässt sich hieraus gut umkristalllsieren. In absolutem Alkohol, Benzol, Äther ist es fast unlöslich.

Die Analysen ergaben:

0,2254 g Subst. gaben 0,3292 g CO_2
0,0388 g H_2O.

0,1542 g Subst. gaben 26 ccm N (25°,743 mm).

0,1687 g Subst. gaben 29,1 ccm N (25°, 740 mm)

$C_{17}H_9O_{13}N_7$.

Berechnet	Gefunden
C 30,31 %	39,83 %
H 1,74 %	1,93 %
N 18,88 %	18,88 %.

Additionsprodukt von Pikrylpyridiniumchlorid und Pikrylchlorid.

Ich erhielt das Additionsprodukt zuerst, als ich das Pikrylpyridiniumchlorid aus Alkohol umkristallieren wollte. Bei Verwendung von überschüssigem Pikrylchlorid erhält man das Additonsprodukt in guter Ausbeute, während man zur Darstellung des Pikrylpyridiniumchlorides wenig überschüssiges Pyridin anwenden muss, ohne dass man dadurch die Bildung des Additionsprodukts jedoch ganz verhindern kann. Letzteres ist beständig

in Alkohol, wenigstens lässt es sich gut hieraus umkristallisieren. In Wasser zerfällt es sofort, und zwar konnte ich dabei leicht das in Wasser lösliche Pikrylpyridiniumchlorid und das unlösliche Pikrylchlorid als solche identifizieren. Das Produkt ist in Alkohol löslich, in Aceton zerfällt es in seine Componenten, in Benzol und Äther ist es unlöslich. Es kristallisiert in schönen, gelbgrünen Nadeln, die bei 151° schmelzen.

Die N-Bestimmung ergab:

0,1632 g Subst. gaben 24,2 ccm N (743 mm 18°)

$C_{17}H_9N_7O_{12}Cl_2$.

Berechnet	Gefunden
N 17,07 %	17,01 %.

0,1279 g Subst. gaben 0,0644 AgCl

Berechnet	Gefunden
Cl 12,39 %	12,45 %.

Pikrylpyridiniumjodid.

Auf die alkoholische Lösung des Pikrylpiridiniumchlorides liess ich Jodkalium einwirken. Schon in der Kälte fiel das Jodid in lebhaft glänzenden, orange gefärbten Blättern aus. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigte es den S. P. 155°. Das Pikrylpyridiniumjodid hat dieselben Eigenschaften, wie das Pikrylpyridiniumchlorid, ist jedoch beständiger. In Wasser ist es schwerer löslich, liefert beim Kochen ebenfalls das Pikrat des Pikrylpyridiniums. In alkoholischer Lösung spielt sich derselbe Vorgang ab. In Benzol und Äther ist das Jodid unlöslich. Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, wurde es allmählich dunkelrot. Eine Wasserbestimmung zeigte, dass das Pikrylpyridiniumjodid im Exsiccator Wasser verliert, wobei auffallenderweise äusserlich keine Veränderung an den Kristallen zu beobachten ist.

Die Jodbestimmung ergab:

0,1747 g Subst. gaben 0,0998 g AgJ

$C_{11}H_7O_6N_4J$.

Berechnet	Gefunden
J 30,38 %	30,88 %.

0,2264 g Subst. gaben einen Gewichtsverlust von 0,0084 g.

Berechnet	Gefunden
H_2O 4,12 %	3,71 %.

Zum Schlusse möchte ich meinen hochverehrten Lehrern meinen verbindlichsten Dank aussprechen für das Wohlwollen, das sie mir jederzeit entgegen gebracht haben. Zu ganz besonderem Dank bin ich Herrn Prof. Dr. Max Busch verpflichtet für sein Interesse an meinem Studiengang in Erlangen und besonders für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir seine Erfahrung und seinen Rat bei Anfertigung vorliegender Arbeit zur Verfügung stellte.

Lebenslauf.

Als Sohn des Sanitätsrates Dr. Otto Louis Kögel und seiner Frau Elisabeth, geb. Kuhnert, wurde ich, Walther Gustav Kögel, am 20. Juni 1884 in Magdeburg (Preussen) evangelischer Confession geboren. Ich besuchte das Pädagogium des Klosters „Uns. lieben Frauen" in Magdeburg und verliess dasselbe 1904 mit dem Zeugnis der Reife. Alsdann studierte ich an den Hochschulen zu Karlsruhe, Jena und Erlangen. In Erlangen bestand ich im Jahre 1907 und 1908 die beiden Verbandsexamen. Seit Juni 1908 war ich mit der Abfassung vorliegender Arbeit beschäftigt.